

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English Abstract of

Document 7)

(11)Publication number : 2003-043604

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

G03C 1/09
G03C 1/035
G03C 5/04
G03C 7/00
G03C 7/42

(21)Application number : 2001-232955

(22)Date of filing : 31.07.2001

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(72)Inventor : OKAZAKI KENTARO
YONEYAMA HIROYUKI
SOEJIMA SUSUMU**(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL, PROCESSING METHOD, IMAGE FORMING METHOD AND COLOR PROOF FORMING METHOD****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide photographic sensitive material for a color proof capable of forming an image with excellent stability and productivity based on area modulated image data, ensuring a high approximation to a print material and excellent in stability, productivity and dot reproducibility, and to provide a processing method.

SOLUTION: The silver halide photographic sensitive material is laminated by coating a support with yellow, magenta and cyan image forming layers. The order from the support can be changed. At least one of the silver halide emulsion layers has ≥ 90 mol% silver chloride content, which has been chemically sensitized with a gold compound under the presence of at least one of compounds of the formula R21-SO2S-M21, R22-SO2-M22 and R31-S-S-R32 (where R21, R22, R31 and R32 are each an aliphatic, aromatic or heterocyclic group and M21 and M22 are each a cation) in an amount of 10^{-9} - 10^{-4} mol per 1 mol silver.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-43604

(P2003-43604A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
G 0 3 C 1/09		G 0 3 C 1/09	2 H 0 1 6
1/035		1/035	C 2 H 0 2 3
5/04		5/04	
7/00	5 4 0	7/00	5 4 0
7/42		7/42	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 89 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-232955(P2001-232955)

(22) 出願日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 岡崎 賢太郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 米山 博之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

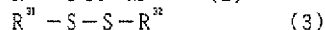
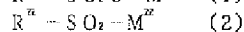
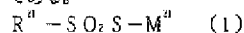
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料、処理方法、画像形成方法およびカラーブルーフ形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 面積変調された画像データに基づき、安定性、生産性に優れた画像形成が可能であり、また印刷物に対する近似性が高く、安定性、生産性、網点再現性に優れたカラーブルーフ用ハロゲン化銀写真感光材料および処理方法を提供する。

【解決手段】 ハロゲン化銀写真感光材料は支持体上にイエロー、マゼンタ及びシアン画像形成層として積層塗布される。支持体からの順番は変更可能である。ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層は、銀1モル当たり 1.0×10^{-4} モル以上 1.0^{-4} モル以下の式1、2および3で表される化合物から選択される少なくとも一種の存在下にて金化合物で化学増感された塩化銀含有率が90モル%以上である。



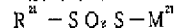
R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} は脂肪族、芳香族、複素環基、 M^I , M^{II} は陽イオンを表す。

【特許請求の範囲】

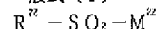
【請求項1】 露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータに変換された面積変調用デジタル画像データに基づいて露光される画像形成方法に用いられるハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀感光材料が支持体上に、少なくとも、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有し、これらのハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤がいずれも表面積型ハロゲン化銀乳剤であって、かつ該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤が銀1モル当たり 10^{-8} モル以上 10^{-4} モル以下の一般式(X)、

(Y)または(Z)で表される化合物から選択される少なくとも一種の存在下にて金化合物で化学増感された塩化銀含有率が90モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

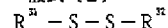
一般式(X)



一般式(Y)



一般式(Z)



一般式(X)及び一般式(Y)において R^{11} および R^{12} は互いに独立に脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 M^{11} 及び M^{12} は互いに独立に陽イオンを表す。一般式(Z)において R^{13} 及び R^{13} は、互いに独立に脂肪族基または芳香族基を表す。ここで、 R^{11} と R^{12} が互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項2】 露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータに変換された面積変調用デジタル画像データに基づいて露光される画像形成方法に用いられるハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀感光材料が支持体上に、少なくとも、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有し、これらのハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤がいずれも表面積型ハロゲン化銀乳剤であって、かつ該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤が銀1モル当たり 10^{-10} モル以上 10^{-4} モル以下の無機硫黄および金化合物存在下で化学増感された塩化銀含有率が90モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3】 該露光系デバイスの光源が可視光であることを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項4】 該露光系デバイスの1画素当たりの露光時間が、 10^{-5} 秒より短い走査露光方式であることを特徴とする請求項1〜3のいずれか1項に記載のハロゲン

化銀カラー写真感光材料。

【請求項5】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、カラーブルーフ用であることを特徴とする請求項1〜4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項6】 請求項1〜5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料を露光した後、漂白定着液で処理する処理方法において、該漂白定着液が1リットル当たり、 1×10^{-4} 〜2モルの臭化水素イオン及び/または 5×10^{-4} 〜 5×10^{-2} モルの沃化水素イオンを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項7】 前記請求項1〜5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料または前記請求項6に記載の処理方法を使用することにより、得られる画像の大きさがA3版以上であることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は面積変調された画像データに基づいてカラー画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、更には印刷に近似した、カラー製版、印刷工程での校正用カラー画像(カラープルーフ)を作製するのに適したハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。また本発明は、上記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法ないしは画像形成方法に関し、また該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いたダイレクトデジタルカラープルーフ(Direct Digital Color Proof:DDC P)の形成方法に関する。さらには、A3判以上のサイズのカラープルーフ形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、画像のデジタル化が進んだことによって、CTP(Computer To Plate)といったリス版を作成しない工程による印刷が可能となってきている。これに伴いプルーフ作成の目的もリス版の検定から印刷仕上りの確認へと主流が変わりつつあり高品位化、高速化が期待されている。デジタル化に対応したプルーフには、インクジェット方式に代表される、低コストではあるが、網点再現がほとんど出来ない低品位プルーフ、レーザーサーマル方式に代表される、高コストで生産性は低い、ほぼ印刷物に近い網点再現、色再現が可能な高品位プルーフ、およびその中間のコストパフォーマンスを有するハロゲン化銀カラー感光材料を用いた中品位プルーフが使用されている。

【0003】従来、カラープルーフ作成の目的は主に印刷製版を起こす前のリス版の検定にあった。このため、ハロゲン化銀感光材料を用いたプルーフでは、リス版(ポジ像)から直接ネジ像を得るために反転感光材料が用いられることが一般的であった。デジタル化以前のデ

ナログ方式（リス版からの密着露光）においてハロゲン化銀感光材料を用いたブルーは網点再現性、色再現性においてある程度の品質を有していたため、デジタル化に際して感光材料および処理として従来の反転系の感光材料を用いたシステムが構築されてきている。

【0004】版用のデータがデジタル化されたことによって反転が演算で可能となり、感光材料として必ずしも反転機能が必要ではなくなったことから、カラーペーパー（印画紙）などに用いられているネガ型の感光材料によるブルーシステムの構築が検討されるようになってきた。本発明者らが鋭意検討した結果、カラーペーパーの色材技術および高照度露光（極短時間露光）対応乳剤技術を組み合わせることによって、より忠実に網点、細線、色を再現できる上、現像処理時間の短縮、処理液のクリーン化、コスト低減といったメリットが数多くあるデジタルブルーシステムが構築できることを見出した。

【0005】しかしながら、ネガ型感光材料を用いたシステムの課題のひとつに、比較的大きめのサイズ（A3判以上）のブルーを作成しようとするとブルーの一端と他端で色味が僅かに異なってしまうことがわかった。忠実な色再現を第1の目的とするブルーにとって僅かでもこの色味のズレは解決すべき大きな問題である。さらに本発明者らが鋭意検討した結果、前述のデジタルカラーブルーシステムの画像は印刷用のみならず、一般カラー写真のプリントに匹敵する高画質を再現できることがわかった。面積変調によるハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法は感光材料の感度変動や、処理液の劣化、光源の光量変動といった従来、濃度変調方式で問題となってきた色味変動要因に対して安定であることがわかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、第1に面積変調された画像データに基づいた、安定性に優れ、生産性が高い画像形成が可能な感光材料および処理方法を提供することである。第2に印刷物に対する近似性が高く、安定性に優れ、生産性が高く、色および網点再現性にも優れたカラーブルー用ハロゲン化銀写真感光材料および処理方法を提供することである。さらに、上記の上記ハロゲン化銀写真感光材料を用いた走査露光方式による、印刷インクによる印刷物の色との近似性が高く、安定性に優れ、再現性にも優れた、生産性が高い画像形成方法を提供することであり、上記のような優れた画像を生産性よく形成するDDCP形成方法を提供することにある。

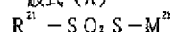
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意研究を重ね、本発明の上記課題が以下の構成により達成されることを見だし、本発明を完成させるに至ったものである。

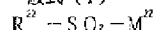
10

(1) 露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータに変換された面積変調用デジタル画像データに基づいて露光される画像形成方法に用いられるハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀感光材料が支持体上に、少なくとも、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有し、これらのハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤がいずれも表面潜像型ハロゲン化銀乳剤であって、かつ該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤が銀1モル当たり 10^{-3} モル以上 10^{-4} モル以下の一般式(X)、(Y)または(Z)で表される化合物から選択される少なくとも一種の存在下にて金化合物で化学増感された塩化銀含有率が90モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

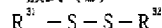
一般式(X)



一般式(Y)



一般式(Z)



一般式(X)及び一般式(Y)において R^{21} および R^{22} は互いに独立に脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 M^{21} 及び M^{22} は互いに独立に陽イオンを表す。一般式(Z)において R^{21} 及び R^{22} は、互いに独立に脂肪族基または芳香族基を表す。ここで、 R^{21} と R^{22} が互いに結合して環を形成してもよい。

30

(2) 露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータに変換された面積変調用デジタル画像データに基づいて露光される画像形成方法に用いられるハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀感光材料が支持体上に、少なくとも、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有し、これらのハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤がいずれも表面潜像型ハロゲン化銀乳剤であって、かつ該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤が銀1モル当たり 10^{-3} モル以上 10^{-4} モル以下の無機硫酸および金化合物存在下で化学増感された塩化銀含有率が90モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(3) 該露光系デバイスの光源が可視光であることを特徴とする(1)または(2)項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(4) 該露光系デバイスの1画素当たりの露光時間が、 10^{-3} 秒より短い走査露光方式であることを特徴とする

50

(1)～(3)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(5) ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、カラーブルーフ用であることを特徴とする(1)~(4)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(6) (1)~(5)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料を露光した後、漂白定着液で処理する方法において、該漂白定着液が1リットル当たり、 1×10^{-2} ~ 2 モルの臭化物イオン及び/または 5×10^{-4} ~ 5×10^{-2} モルの沃化イオンを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

(7) 前記(1)~(5)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料または前記(6)項に記載の処理方法を使用することにより、得られる画像の大きさがA3版以上であることを特徴とする画像形成方法。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータに変換された面積変調用デジタル画像データに基づいて露光される画像形成方法に使用されるものである。露光系デバイスとは、画像形成システムにおいて、感光材料上に露光用の光を照射するための装置群を意味し、光源、光学系、変調手段、走査手段を有する露光装置およびこれらの動作を制御する制御装置である。露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータとは、露光系デバイスの所謂ドライバによって、現像処理後に所望の場所に所望の網点濃度が再現されるように変換されたデジタル方式のデータのことであり、面積変調とは、画像濃度の濃淡を一定の濃度を有する領域の面積の大小によって表現することを意味し、より具体的には、一定の濃度を有するインクまたは発色色素の点(ドット)と白地の面積比率によって、マクロな観察濃度を変調する。また、面積変調用デジタル画像データは、ラスターイメージプロセッサ(RIP)等によって生成された網点画像および細線、文字、図形等のベクトルデータを意味し、露光系デバイスに依存しないデータである。従って、本発明における画像形成方法では、少なくとも濃度変調(濃淡表現、濃淡再現に、インクまたは発色色素等の量を変調)で表現された原稿から、少なくとも2段階のデータ変換を受けることを特徴とし、イメージセッターのように1段階で面積変換露光を行う方式は含まれない。

【0009】本発明では、ハロゲン化銀粒子としては、塩化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀等を用いることができるが、塩化銀含有率が90モル%以上であるハロゲン化銀粒子、好ましくは塩化銀含有率が90モル%以上の塩化銀、塩臭化銀、又は塩沃臭化銀粒子を使用する。塩化銀含有率は95モル%以上が好ましく、95~99.9モル%がより好ましく、98~99.9モル%が更に好ましい。特に、本発明においては現像処理時間を速めるために、実質的に沃化銀を含まない塩臭化

銀、若しくは、塩化銀よりなるものを好ましく用いることができる。ここで、実質的に沃化銀を含まない、とは、沃化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下のことを言う。

【0010】一方、高照度感度を高める、分光増感感度を高める、又は、感光材料の経時安定性を高める目的で、特開平3-84545号に記載されているようなハロゲン化銀粒子表面に、0.01~3モル%の沃化銀を含有した高塩化銀粒子が好ましく用いられる場合もある。前記ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成は、粒子間で異なっている、同じでもよいが、粒子間で同じハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。又、ハロゲン化銀乳剤粒子内部のハロゲン組成分布については、ハロゲン化銀粒子のどの部分をとっても組成の等しい、所謂、均一型構造の粒子や、ハロゲン化銀粒子内部のコア(芯)と、それを取り囲むシェル(殻)【一層又は複数層】とでハロゲン組成の異なる所謂積層型構造の粒子、又は、粒子内部又は粒子表面に、非層状にハロゲン組成の異なる部分を有する構造(粒子表面にある場合は、粒子のエッジ、コーナー、又は面上に異組成の部分が接合した構造)の粒子などを、適宜選択して用いることができる。高感度を得るには、均一型構造の粒子よりも、後二者のいずれかを用いることが有利であり、耐圧力性の面からも好ましい。ハロゲン化銀粒子が前記のような構造を有する場合に、ハロゲン組成において異なる部分の境界部は、明確な境界であっても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であってもよく、又、積極的に連続的な構造変化を持たせたものであってもよい。

【0011】本発明のハロゲン化銀感光材料においては、ハロゲン化銀粒子内部、及び/又は、粒子表面に、層状又は非層状に臭化銀局在相を有する構造の高塩化銀乳剤を用いるのが好ましい。前記局在相のハロゲン組成は、臭化銀含有率において、少なくとも10モル%のものが好ましく、20モル%を超えるものがより好ましい。なお、臭化銀局在層の臭化銀含有率は、X線回折法(例えば、「日本化学会編、新実験化学講座6、構造解析」丸善、に記載されている。)等を用いて分析することができる。前記局在相は、粒子内部、粒子表面のエッジ、コーナー、及び面上のいずれに存在していてもよいが、一つの好ましい例として、粒子のコーナー部にエピタキシャル成長したものが挙げられる。又、現像処理液の補充量を低減する目的で、ハロゲン化銀乳剤の塩化銀含有率を更に高めることも有効である。この様な場合には、塩化銀含有率が98モル%~100モル%であるような、ほぼ純塩化銀の乳剤も好ましく用いられる。

【0012】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの)は、0.1 μ m~2 μ mが好ましい。又、

それらの粒子サイズ分布は変動係数(粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したものが、20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下の単分散なものが特に好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で、上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体又は八面体のような規則的な(regular)結晶形を有するもの、球状、板状などのような変則的な(irregular)結晶形を有するもの、又はこれらの複合形を有するものが用いられる。又、種々の結晶形を有するものを混合したものでよい。本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、これらの中でも前記規則的な結晶形を有する粒子を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上含有するのがよい。又、これら以外にも、平均アスペクト比(円換算直径/厚み)が5以上、好ましくは8以上の、平板状粒子が投影面積として全粒子の50%を超えるような乳剤を、好ましく用いることができる。

【0013】本発明に用いる塩(興)化銀乳剤は、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique*(Paul Montel社刊、1967年)、G. R. Duffin 著 *Photographic Emulsion Chemistry*(Focal Press社刊、1966年)、V. L. Zelikan et al 著 *Making and Coating Photographic Emulsion*(Focal Press社刊、1964年)などに記載された方法を用いて、調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、及び、それらの組合せ等、いずれの方法を用いてもよい。又、粒子を、銀イオン過剰の雰囲気の下において形成させる方法(所謂、逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式として、ハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法、を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

【0014】本発明のハロゲン化銀粒子の局在相又はその基質には、異種金属イオン、又は、その錯イオンを含有させることが好ましい。周期律表の第VIII族、第IIb族に属する金属イオン、金属錯体、鉛イオン、及びタリウムイオンが、より好ましい。主として局在相には、イリジウム、ロジウム、鉄などから選択されるイオン又はその錯イオンが用いられ、主として基質には、オスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、及び鉄などから選択された金属イオン又はその錯イオンが、組合せて用いられる。又、局在相と基質とで、金属イオンの種類と濃度をかえて用いることができる。これらの金属は複数種用いても

よい。特に鉄、イリジウム化合物は、臭化銀局在相中に、存在させることが好ましい。

【0015】前記金属イオンは、金属イオンを提供する化合物の形で乳剤粒子中に含有させてもよいし、金属イオンの形で前記乳剤相中に含有させることもできる。前記金属イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に、分散媒となるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中又はその他の水溶液中、又はあらかじめ金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形で添加しこの微粒子を溶解させる、等の手段によってハロゲン化銀粒子の局在相及び/又はその他の粒子部分(基質)に含有せしめることができる。又、前記金属イオンを乳剤粒子中に含有させるには、粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後のいずれかに行うことができ、金属イオンを乳剤粒子のどの位置に含有させるかによって適宜決定することができる。本発明のハロゲン化銀感光材料には、潜像が主として粒子表面に形成される、いわゆる表面潜像型乳剤を用いる必要がある。

【0016】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程中、保存中及び写真処理中のカブリを防止する、並びに写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物、又はそれらの前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭62-215272号公報明細書の第39頁〜第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更に、EP0447647号に記載された5-アリールアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物(該アリール残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ)も好ましく用いられる。

【0017】本発明におけるハロゲン化銀乳剤は、金化合物で化学増感される必要があるが、常法により金増感を施したものであってもよく、例えば金化合物として、塩化金酸もしくはその塩、チオシアン酸金類、チオ硫酸金類または硫化金コロイド等の化合物を用いることができる。本発明に用いられる金化合物は、水易溶性である化合物であることが好ましく、例えば塩化金酸またはその塩などが挙げられる。これらの化合物の添加量は特に制限するものではないが、好ましくはハロゲン化銀1モルあたり 5×10^{-7} 〜 5×10^{-3} モル、より好ましくは 1×10^{-8} 〜 1×10^{-2} モルである。本発明においては、金増感を他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。

【0018】本発明における好ましい化学増感pHは、8.0〜4.0である。かぶりをなるべく低減するためにはより低pHが好ましいが、pHが低すぎるとゼラチンが凝集しやすく分散状態が悪くなる。したがって更に好ましくは6.5〜4.5、最も好ましくは5.5〜5.0である。

【0019】本発明における乳剤には、前記の一般式(X)、(Y)でそれぞれ表わされるチオスルホン酸化合

物及びスルフィン酸化合物の少なくとも1種又は一般式(Z)で表わされる化合物を含有する必要がある。

【0020】一般式(X)及び一般式(Y)において、 R^{71} 及び R^{72} は互いに独立に脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わし、 M^{71} 及び M^{72} は互いに独立に陽イオンを表わす。一般式(X)及び一般式(Y)中の R^{71} 及び R^{72} で表わされる脂肪族基は、直鎖、分岐又は環状の、アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基を含み、その炭素数に特に制限はないが、水、メタノールやエタノールなどの低級アルコール若しくは酢酸エチル等の有機溶媒又はこれらの混合溶媒に溶解する程度の炭素数が好ましい。 R^{71} 及び R^{72} で表わされる芳香族基としては、フェニル基やナフチル基が含まれ、また複素環基としては、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子又は硫黄原子の少なくとも1つを含む5〜7員環が好ましく、この環は、飽和でも不飽和でもよい。またベンゼン環等の他の環が縮合*

(X-1) CH_3SO_2Na

(X-3) $C_6H_5SO_2SK$

(X-5) $C_6H_5SO_2SNa$

(X-7) $CH_3(CH_2)_7CHCH_2SO_2S \cdot NH_2$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad C_6H_5$

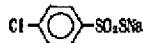
(X-9) $C_{12}H_{25}SO_2SNa$

(X-11) $CH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ CR-SO_2SK \\ \diagdown \end{array}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH_3$

(X-13) $CH_3OCH_2CH_2SO_2S \cdot Na$

(X-15) $CH_2=CHCH_2SO_2SNa$

(X-17)



(X-18)



(X-19)



(X-20)



(X-21)



(X-22)



【0023】

*したものでもよい。これらの脂肪族基、芳香族基及び複素環基に置換し得る置換基としては、その数や種類に特に制限はないが、先に挙げたような水や有機溶媒もしくはその混合溶媒への溶解を促進するもの、または少なくとも妨げないものが好ましい。

【0021】置換基の具体例としては、アルコキシ基、アリール基、アルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、複素環基等が挙げられる。 M^{71} 及び M^{72} で表わされる陽イオンとしては、アルカリ金属(例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)、アンモニウムイオン(NH_4^+ 、テトラエチルアンモニウムイオン)等が挙げられる。以下に本発明に用いられるチオスルホン酸化合物とスルフィン酸化合物の代表的な具体例を挙げる。

【0022】

【化1】

(X-2) $C_6H_5SO_2SNa$

(X-4) $C_6H_5SO_2SLi$

(X-6) $C_6H_5SO_2SNa$

(X-8) $C_{10}H_7SO_2SNa$

(X-10) $C_{12}H_{25}SO_2SNa$

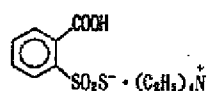
(X-12) $t-C_4H_9SO_2SNa$



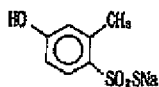
50 【化2】

(X-23)

11

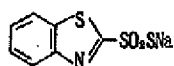


(X-24)

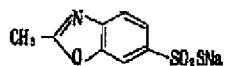


10

(X-25)

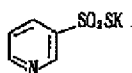


(X-26)

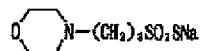


20

(X-27)



(X-28)



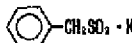
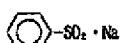






30

【0024】本発明において化学増感時に存在させる前記チオスルホン酸化合物の添加量はハロゲン化銀1モルあたり、 1.0×10^{-8} ~ 1.0×10^{-4} モル、好ましくは 1.0×10^{-7} ~ 5.0×10^{-4} モル、より好ましくは 5.0×10^{-7} ~ 8.0×10^{-5} モルである。

【0025】

【化3】

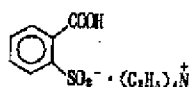
13

(Y-1)	$\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$	(Y-2)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$
(Y-3)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{K}$	(Y-4)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2 \cdot \text{Li}$
(Y-5)	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$	(Y-6)	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$
(Y-7)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CHCH}_2}\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_4$	(Y-8)	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$
(Y-9)	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$	(Y-10)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$
(Y-11)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH-SO}_2 \cdot \text{K}$	(Y-12)	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$
(Y-13)	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$	(Y-14)	
(Y-15)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$	(Y-16)	
(Y-17)			
(Y-18)			
(Y-19)			
(Y-20)			
(Y-21)			
(Y-22)			

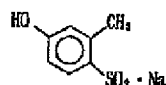
【0026】

【化4】

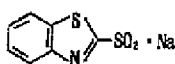
15
(Y-23)



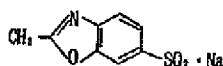
(Y-24)



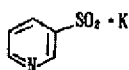
(Y-25)



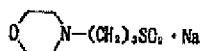
(Y-26)



(Y-27)



(Y-28)



【0027】本発明において化学増感時に存在させる前記スルフィン酸化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1.0 \times 10^{-1} \sim 5.0 \times 10^{-1}$ モル、より好ましくは $5.0 \times 10^{-1} \sim 8.0 \times 10^{-1}$ モルである。本発明に用いられる前記チオスルホン酸化合物及びスルフィン酸化合物は、併用することが好ましく、添加する量を予め混合した状態に置き、同時に添加することがより好ましい。このように、併用する場合はこれらの各化合物の添加量はそれぞれ独立に前記範囲にあるものとする。添加時期は、いずれかの工程に限定されるものではないが、粒子形成中及び化学増感工程中であることが好ましい。粒子形成50%終了までに添加し、化学増感初期に添加することが更に好ましい。

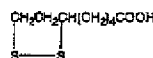
【0028】本発明に用いられる一般式(Z)において、 R^m 、 R^n で表される脂肪族基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アラルキル基を表し、炭素数1~18のものが好ましく、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、i-ブチル、1-ペンチル、n-ヘ

キシル、n-デシル、アリル、3-ペンテニル、プロパルギル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、ベンジル、フェネチルなどが挙げられる。 R^m 、 R^n で表される芳香族基は、単環または縮環のアリール基で、炭素数6~20のものが好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。 R^{11} と R^{12} は互いに結合して環を形成しても良く、-S-S-と共に5~6員環を形成するものが好ましい。

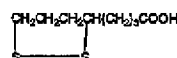
【0029】 R^m 、 R^n で表される各基は置換基で置換されていても良く、これらの置換基としては以下のものが挙げられる。また、これらの置換基は、異なるものが複数個置換していても良い。代表的な置換基としては、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（例えば、エトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基）、アミノ基、置換アミノ基（例えば、エチルアミノ、ジメチルアミノ、メチルフェニルアミノ）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ）、アシル基（例えば、アセチル）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド）、ウレイド基（例えば、

N、N-ジメチルウレイド)、ニトロ基、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル)、スルホ基、メルカプト基、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ)、シアノ基、ホスホニル基、スルファモイル基(例えば、無置換スルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル)、カルバモイル基(例えば、無置換カルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル)、アルキル基(例えば、エチル)、アリール基(例えば、フェニル

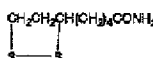
Z-1



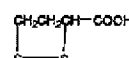
Z-2



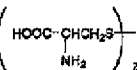
Z-3



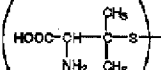
Z-4



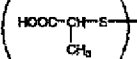
Z-5



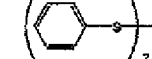
Z-6



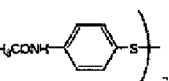
Z-7



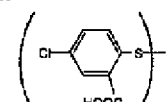
Z-8



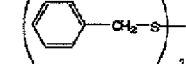
Z-9



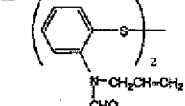
Z-10



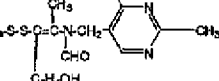
Z-11



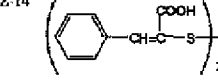
Z-12



Z-13



Z-14



【0031】本発明に用いられる一般式(Z)で表される化合物の添加時期は、ハロゲン化銀の調製時から化学増感を終了するまでの間、好ましくは、金増感時に存在させれば良い。一般式(Z)で表される化合物の添加量は、使用するハロゲン化銀や添加時期などによって適宜調節すれば良いが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 8 \times 10^{-5}$ モル用いれば良い。一般式(Z)で表される化合物は、水又は水に混和しうる有機溶剤(例えば、エタノール)に溶解し、又は、ゼラチン溶液などに微小分散した

＊ル)、ヘテロ環基(例えば、モルホニル、ピラゾリル)、ハロゲン原子(例えば、塩素、臭素)などが挙げられる。本発明の一般式(Z)で表される具体例を以下に示すが、これによって本発明が限定されることはない。

【0030】

【化5】

形状で添加することができる。

【0032】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、無機硫黄を化学増感に併用することが好ましい。無機硫黄はいくつかの同素体が存在するが、本発明に用いる無機硫黄はいずれの同素体を用いてもよい。同素体のうち室温付近で安定なα-硫黄を用いることが好ましい。無機硫黄の添加は金化合物添加の前でも後でもよく、粒子形成から化学増感終了後のいずれのタイミングでもよいが、金化合物添加前が好ましい。添加量はハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-10} モル $\sim 1 \times 10^{-4}$ モルが好ましく、 1×10^{-8} モル $\sim 1 \times 10^{-6}$ モルが好ましい。

* モル $\sim 10^{-7}$ モルが更に好ましい。

【0033】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常、化学増感及び分光増感を施されたものである。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の化学増感には金化合物を用いる必要があるがこれに用いられる金化合物は、塩化金酸もしくはその塩、チオシアン酸金類、チオ硫酸金類または硫化金コロイド等の化合物を用いるのが好ましい。金化合物を用いる化学増感にカルコゲン増感剤を使用した化学増感（具体的には不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、又はセレン化合物によるセレン増感、テルル化合物によるテルル増感が挙げられる。）、金化合物以外の貴金属増感、又は還元増感などを併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報の第18頁右下欄～第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

【0034】分光増感は、本発明のハロゲン化銀感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。本発明のハロゲン化銀感光材料において、青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F.M.Harmer著 Heterocyclic compounds-Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊1964年)に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、特開昭62-215272号公報の第2頁右上欄～第38頁に記載のものが好ましく用いられる。又、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から特に好ましい。

【0035】本発明のハロゲン化銀感光材料において、赤外域を効率よく分光増感する場合、特開平3-15049号公報12頁左上欄～21頁左下欄、特開平3-20730号公報4頁左下欄～15頁左下欄、EP-0、420、011号4頁21行～6頁54行、EP-0、420、012号4頁12行～10頁33行、及びEP-0、443、466号、US-4、975、362号明細書に記載の増感色素が好ましく使用される。

【0036】これら分光増感色素をハロゲン化銀乳剤中に含有させるには、それらを直接乳剤中に分散させてもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、メチルセルソルブ及び2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール等から選ばれる、1種の溶媒若しくは2種以上の混合溶媒に溶解して、乳剤へ添加してもよい。特公昭44-23389号、特公昭44-27555号、特公昭57-22089号公報等に記載のように酸又は塩基を共存させて水溶液としたり、米国特許第3、822、135号、米国特許第4、006、025号明細書等に記載のように界面活性剤を共存させて、水

溶液又はコロイド分散物としたものを乳剤へ添加してもよい。又、フェノキシエタノール等の実質上水と非混和性の溶媒に溶解した後、水又は親水性コロイドに分散したものを乳剤に添加してもよい。更に、特開昭53-102733号、特開昭58-105141号公報に記載のように、親水性コロイド中に直接分散させ、その分散物を乳剤に添加してもよい。

【0037】乳剤中に添加する時期については、従来、添加時期として有用であると知られている乳剤調製のいかなる段階であってもよい。即ち、ハロゲン化銀乳剤の粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後から水洗工程に入る前、化学増感前、化学増感中、化学増感直後から乳剤を冷却固化するまで、塗布液調製時、のいずれからでも選ぶことができる。最も普通は、化学増感の完了後、塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3、628、969号、及び同第4、225、666号に記載されているように、化学増感剤と同時に添加し分光増感を化学増感と同時にこなうこともできるし、特開昭58-113928号公報に記載されているように化学増感に先立って行なうこともできる。又、ハロゲン化銀粒子沈殿生成の完了前に添加し、分光増感を開始することもできる。更に又、米国特許第4、225、666号明細書に教示されているように、分光増感色素を分けて添加すること、即ち、一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4、183、756号明細書に教示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。この中でも特に、乳剤の水洗工程前又は化学増感前に、増感色素を添加することが好ましい。

【0038】前記分光増感色素の添加量の好ましい範囲は、場合に依りて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モルあたり 0.5×10^{-6} モル $\sim 1.0 \times 10^{-3}$ モルが好ましく、 1.0×10^{-6} モル $\sim 5.0 \times 10^{-3}$ モルがより好ましい。

【0039】本発明において、特に赤域から赤外域に分光増感感度を有する増感色素を使用する場合、特開平2-157749号公報13頁右下欄～22頁右下欄記載の化合物を併用することが好ましい。これらの化合物を使用することで、特異的に感光材料の保存性及び処理の安定性、強色増感効果を高めることができる。なかでも同公報中の一般式(IV)、(V)及び(VI)の化合物を併用して使用することが特に好ましい。これらの化合物はハロゲン化銀1モル当たり 0.5×10^{-5} モル $\sim 5.0 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは 5.0×10^{-5} モル $\sim 5.0 \times 10^{-3}$ モルの量が用いられ、増感色素1モルあたり0.1倍 ~ 10000 倍、好ましくは0.5倍 ~ 5000 倍に有利な使用量がある。

【0040】本発明のカラー感光材料は、少なくともイエロー画像形成ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ画像形成ハロゲン化銀乳剤層、シアン画像形成ハロゲン化銀乳剤層

を有しており、各乳剤層に含有されるハロゲン化銀は互いに分光感度極大波長が異なっている。本発明においては、それぞれの乳剤層の分光波長領域に対応する波長のレーザーや発光ダイオードで露光することにより画像が形成されるが、該露光の波長で測定した生試料の反射濃度の少なくとも一つは0.8以上であり、更に好ましくは1.0以上である。

【0041】現像処理前の前記反射濃度を0.8以上にする方法としては、少なくとも前記ハロゲン化銀乳剤の分光感度領域に吸収を有する水溶性染料を添加する方法及び/または最下層またはそれ以外の層にアンチハレーション層を設ける方法が好ましい。更に、固体分散染料を感光材料中に含有させて、染料が感光材料中で拡散するのを抑制する方法などが挙げられる。

【0042】本発明に用いられる水溶性染料としては、オキソノール、シアニン、メロシアニン、アゾ、アントラキノン、アリリデン等の各染料が挙げられるが、現像処理浴中での高分解性、及びハロゲン化銀乳剤への非増感の観点から、特に好ましい染料はオキソノール染料及びメロシアニン染料である。オキソノール染料は、米国特許第4,187,225号、特開昭48-42826号、同49-5125号、同49-99620号、同50-91627号、同51-77327号、同55-120660号、同58-24139号、同58-143342号、同59-38742号、同59-111640号、同59-111641号、同59-168438号、同60-218641号、同62-31916号、同62-66275号、同62-66276号、同62-185755号、同62-273527号、同63-139949号等に記載されている。また、メロシアニン染料は、特開昭50-145124号、同58-120245号、同63-35437号、同63-35438号、同63-34539号、同63-58437号等に記載されている。水溶性染料の使用量は、感光材料に露光を行うレーザーや発光ダイオードの波長で測定した現像処理前の生試料の反射濃度が0.8以上となるように単独または2種以上を組み合わせ、量を選択して添加する。

【0043】本発明においては、最下層またはその他の層にアンチハレーション層を設けることもできる。アンチハレーション層は光を吸収する化合物を含有する。光を吸収する化合物としては、その作用を有する各種の有機化合物及び無機化合物が挙げられる。この無機化合物としては、コロイド銀、コロイドマンガン等が好適であるが、コロイド銀が好ましい。上記のコロイド銀は、例えば、ゼラチン中でハイドロキノン、フェニドン、アスコルビン酸、ピロガロールやデキストリンのような還元剤の存在下にアルカリ性に保って還元し、その後、中和、冷却してゼラチンをセットさせてから、ヌードル水洗法によって還元剤や不要な塩を除去することによって

得られる。アルカリ性で還元する際、アザインデン化合物、メルカプト化合物の存在下でコロイド銀粒子を作ると、均一な粒子のコロイド銀分散液を得ることができ、コロイド銀の塗布量は、生試料反射濃度が0.5～1.5となる量が好ましい。

【0044】本発明のカラー感光材料においては、任意のハロゲン化銀乳剤層中及び/またはそれ以外の親水性コロイド写真構成層中に、カルボキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基の少なくとも一つを有する染料を固体分散染料として固体分散して含有することができる。

【0045】本発明に好ましく用いられる支持体は、紙基体の両面をポリオレフィン樹脂を主成分として含む樹脂で被覆されており、支持体の表面の凹凸を連続的に測定し、その測定信号を周波数解析して求めた時、支持体表面の1～12.5mmの周波数区間におけるパワースペクトルの積分値(PY値)が2.9μm以下であることが好ましい。より好ましくは1.8μm以下、更に好ましくは1.15μm以下のPY値である。PY値が2.9μmより大きい支持体を用いると、ドラム回転数を大きくして生産性を向上させようとする場合に画像のムラが大きくなり、ドットの再現性が劣化する。このPY値を測定するにはフィルム厚み連続測定機(例えばアンリツ社製)を用いて、ポリオレフィン被覆した支持体の厚みムラを連続的に測定し、得られた測定信号を周波数解析機(例えば日立電子社製:VC-2403)を用いて周波数解析することによって得られる。

【0046】支持体の基体(原紙)は、一般的に写真印画紙に用いられている原料から選択できる。例えば天然パルプ、合成パルプ、天然パルプと合成パルプの混合物の他、各種の抄合せ紙原料を挙げることができる。一般には、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹パルプと広葉樹パルプの混合パルプ等を主成分とする天然パルプを広く用いることができる。更に、該支持体中には、一般に製紙で用いられるサイズ剤、定着剤、強力増強剤、充填剤、帯電防止剤、染料等の添加剤が配合されてもよく、又、表面サイズ剤、表面強力剤、帯電防止剤等を適宜表面に塗布したものでよい。反射支持体は、通常、50～300g/m²の質量を有する表面の平滑なものが用いられ、又、その両面をラミネートする樹脂は、エチレン、α-オレフィン類、例えばポリプロピレン等の単独重合体、前記オレフィンの少なくとも2種の共重合体又はこれら各種重合体の少なくとも2種の混合物等から選択することができる。特に好ましいポリオレフィン樹脂は、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン又はこれらの混合物である。反射支持体にラミネートされるポリオレフィン樹脂の分子量は特に制限されるものではないが、通常は2万～20万の範囲のものが用いられる。反射支持体の写真乳剤を塗布する側のポリオレフィン樹脂被覆層は、好ましくは25～50μmであり、更に好

ましくは25～35 μm である。反射支持体の裏面側（乳剤層を設ける面の反射側）をラミネートするために用いられるポリオレフィン、普通、低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの混合物が、それ自体溶融ラミネートされる。そして、この層は、一般にマット化加工されることが多い。

【0047】支持体の裏面のラミネート形成に当たり、一般に現像済み印刷紙の常用環境における平坦性を高めるために、表側の樹脂層の密度を裏側より若干大きくしたり、又は表側よりも裏側のラミネート層を多くする等の手段が用いられる。一般に、反射支持体の裏面側のラミネートは、ポリオレフィン樹脂組成物を支持体上に溶融押出コーティング法により形成できる。又、支持体の表面あるいは必要に応じて表裏面にコロナ放電処理、炎処理等を施すことが好ましい。又、表面ラミネート層表面上に、写真乳剤との接着性を向上させるためのサブコート層、又は裏面のラミネート層上に、印刷筆記性や帯電防止性を向上するためのバックコート層を設けることが好ましい。支持体表面（乳剤層を設ける面）のラミネートに用いられるポリオレフィン樹脂には、好ましくは13～20質量%、更に好ましくは15～20質量%の白色顔料が分散混合される。該白色顔料としては、無機及び／又は有機の白色顔料を用いることができ、好ましくは無機の白色顔料である。その様なものとしては、硫酸バリウム等のアルカリ土金属の硫酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土金属の炭酸塩、微粉珪酸、合成珪酸塩のシリカ類、珪酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等が挙げられる。これらの中でも好ましくは硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化チタンであり、更に好ましくは硫酸バリウム、酸化チタンである。該酸化チタンはルチル型でもアナターゼ型でもよく、又、表面を含水酸化アルミナ、含水酸化フェライト等の金属酸化物で被覆したものも使用される。その他、酸化防止剤や白色性改良のため有色顔料、蛍光増白剤を添加することが好ましい。又、反射支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設することにより、鮮鋭性が向上し好ましい。白色顔料としては、前記と同様の白色顔料を使用することができるが、酸化チタンが好ましい。白色顔料を含有する親水性コロイド層には、中空微粒子ポリマーや高沸点有機溶媒を添加することが、鮮鋭性及び／又はカール耐性を改良でき、より好ましい。

【0048】反射支持体の表面の形状は、平滑であってよいし、適度な表面粗さを有するものでもよいが、印刷物に近い光沢を有するような反射支持体を選択することが好ましい。例えば、JIS B 0601-1976に規定される平均表面粗さS Raが0.30～3.0 μm である白色支持体を使用するのが好ましい。本発明の感光材料は、画像形成面の表面粗さが0.30～3.0 μm となるようにするのが好ましく、そのために微粒

子粉末を含有させることにより調整できる。この微粒子粉末は、当業界ではマット剤と一般に称されることが多く、従って、以下、特に断りのない限りマット剤と称する。マット剤を添加する層としては、ハロゲン化銀乳剤層、保護層、中間層、下塗層等があり、複数の層に添加してもよい。好ましくは感光材料の最上層である。感光材料の画像形成層側の表面光沢は、印刷物に近い光沢を有することが好ましく、例えば画像形成層の処理後の表面のJIS Z 8741に規定される方法で測定される光沢度GS(60°)が5～60であるものが好ましい。本発明の好ましい実施態様において、保護層を感光材料の最外面に形成し、かつ保護層にマット剤を添加することが好ましい。

【0049】本発明に用いることのできるマット剤としては、例えば結晶性又は非結晶性シリカ、二酸化チタン、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウムバリウム、珪酸アルミナマグネシウム、ハロゲン化銀、二酸化珪素、アクリル酸-エチルアクリレート共重合体、アクリル酸-メチルメタクリレート共重合体、イタコン酸-スチレン共重合体、マレイン酸-メチルメタクリレート共重合体、マレイン酸-スチレン共重合体、アクリル酸-フェニルアクリレート共重合体、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸-メチルメタクリレート共重合体、ポリスチレン、澱粉、セルロースアセテートプロピオネート等を挙げることができる。

【0050】その他、米国特許1,221,980号、同2,992,101号に記載の化合物等が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上組み合わせ用いることができる。マット剤と共に、コロイド状シリカを併用してもよい。これらマット剤の粒子サイズは平均粒径1～10 μm が好ましく、更に好ましくは3～10 μm である。ここで言う平均粒径(r_m とする)とは、球状の粒子の場合はその直径、又、立方体や球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算した時の直径の平均値であり、個々の粒子の粒径が r_i で、その数が n_i である時、次の式によって定義される。具体的な測定方法は、特開昭59-29243号に記載される方法を適用できる。

【0051】 $r_m = \sum n_i r_i / \sum n_i$

本発明において、マット剤は感光性層と反対側面上の層中に分散含有されるが、その方法としては、必要に応じてノニオン性、カチオン性又はアニオン性界面活性剤を含む親水性バインダー中に、必要に応じて他の添加剤を加え、高速回転ミキサー、ホモジナイザー、超音波分散、ボールミル等により、剪断応力を利用した乳化分散法により分散し、任意の方法で塗布して形成できる。マット剤の塗布量は、含有させる層1 m^2 当たり50～500mgが好ましく、より好ましくは70～300mgである。又、マット剤の含有量は、親水性バインダーに

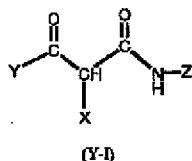
対して3〜50質量% (wt %) が好ましく、更に好ましくは5〜20質量% (wt %) である。又、本発明においては、更に表面をポリオレフィンで被覆したポリプロピレン等の合成樹脂フィルム支持体等も用いることができる。反射支持体の厚みは特に制限はないが、80〜160 μm 厚のものが好ましく用いられる。特に90〜130 μm 厚のものが更に好ましい。

【0052】本発明に用いられる感光材料の反射支持体は、1 m^2 当たりの質量が130 g以下であるが、より好ましくは1 m^2 当たり70〜120 gである。感光材料に使用されている支持体は、テーパー剛度 (Taber Stiffness) が0.8〜4.0であることが好ましい。テーパー剛度とは、測定器として剛度測定器V-5モデル 150B (Taber V-5 Stiffness tester: TABER INSTRUMENT-A TELEDYNE COMPANY 製) を用いて測定したものを言う。尚、支持体は縦方向と横方向で剛度値が異なるのが一般的であるが、少なくとも片方が上記の範囲内に入っていればよい。

【0053】本発明のイエロー画像形成層中に含有されるイエローカプラーは、高沸点溶媒等の媒体中にて、本発明の現像主薬と反応したイエロー画像が本発明の分光吸収と与えるように使用できるカプラーであれば良い。好ましいイエローカプラーは、下記一般式で表されるカプラーである。

【0054】

【化6】



【0055】一般式 (Y-I) 中、Yは、アルキルオキシ基、分岐アルキル基、置換フェニル基及び含窒素複素環基を表し、Zは置換アリール基を表す。Xは水素原子、または現像薬の酸化体との反応により離脱する基を表す。本発明で好ましく使用される一般式 (Y-I) で表されるイエロー色素形成カプラーについて詳細に説明する。

【0056】Yはアルキルオキシ基、分岐アルキル基、置換フェニル基及び含窒素複素環基を表す。Yがアルキルオキシ基を表す時、炭素数は1〜30が好ましく、炭素数1〜12が更に好ましい。例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、シクロヘキシルオキシ等が挙げられる。Yが分岐アルキル基を表す時、炭素数は、3〜30が好ましく、炭素数3〜12がより好ましい。例えば、アダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピル基、t-Bu基等が挙げられる。Yが置換フェニル基を表す時、置換基としては、例

えば、ハロゲン原子 (例えば塩素原子、臭素原子、弗素原子)、アルキル基 (炭素数1〜60。例えば、メチル、エチル、プロピル、iso-ブチル、t-ブチル、t-オクチル、1-エチルヘキシル、ノニル、シクロヘキシル、ウンデシル、ペンタデシル、n-ヘキサデシル、3-デカンアミドプロピル)、アルケニル基 (炭素数2〜60。例えば、ビニル、アリル、オレイル)、シクロアルキル基 (炭素数5〜60。例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、1-インダニル、シクロデシル)、アリール基 (炭素数6〜60。例えば、フェニル、p-トリル、ナフチル)、アシルアミノ基 (炭素数2〜60。例えば、アセチルアミノ、n-ブタンアミド、オクタノイルアミノ、2-ヘキシルデカンアミド、2-(2', 4'-ジ-t-アミルフェノキシ) ブタンアミド、ベンゾイルアミノ、ニコチンアミド)、スルホンアミド基 (炭素数1〜60。例えば、メタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、ウレイド基 (炭素数2〜60。例えば、デシルアミノカルボニルアミノ、ジ-n-オクチルアミノカルボニルアミノ)、ウレタン基 (炭素数2〜60。例えば、ドデシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、2-エチルヘキシルオキシカルボニルアミノ)、アルコキシ基 (炭素数1〜60。例えば、メトキシ、エトキシ、プロキシ、n-オクチロキシ、ヘキサデシロキシ、メトキシエトキシ)、アリールオキシ基 (炭素数6〜60。例えば、フェノキシ、2, 4-ジ-t-アミルフェノキシ、4-t-オクチルフェノキシ、ナフトキシ)、アルキルチオ基 (炭素数1〜60。例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ、ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基 (炭素数6〜60。例えば、フェニルチオ、4-トデシルオキシフェニルチオ)、アシル基 (炭素数1〜60。例えば、アセチル、ベンゾイル、ブタノイル、ドデカノイル)、スルホニル基 (炭素数1〜60。例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル、トルエンスルホニル)、シアノ基、カルバモイル基 (炭素数1〜60。例えば、N, N-ジシクロヘキシルカルバモイル)、スルファモイル基 (炭素数0〜60。例えば、N, N-ジメチルスルファモイル)、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、アルキルアミノ基 (炭素数1〜60。例えば、メチルアミノ、ジエチルアミノ、オクチルアミノ、オクタデシルアミノ)、アリールアミノ基 (炭素数6〜60。例えば、フェニルアミノ、ナフチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ)、複素環基 (炭素数0〜60。好ましくは、環構成のヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選択されるものであって、ヘテロ原子以外に炭素原子をも環構成原子として含むものがさらに好ましく、環員数3〜8、より好ましくは5〜6であり、例えば、アシルオキシ基 (炭素数1〜60。例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ

シ、ミリストイルオキシ、ペンゾイルオキシ)などが挙げられる。

【0057】上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基は置換基を有するものも含み、この置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられる。

【0058】上記の置換基のうち、好ましいものは、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、より好ましい置換基は、アルキル基、アルコキシ基であり、アルコキシ基がもっとも好ましい置換基である。アルコキシの中でも、メトキシ基がより好ましい。フェニル基上の置換基数として、0~4が好ましく、より好ましくは、1~3で、更に好ましくは、1であり、置換位置としては、カルボニル基に対して、パラ位が好ましい。

【0059】Yが含窒素複素環基を表す時、Yは、環部分が飽和環であっても不飽和環であってもよく、不飽和環の場合、芳香環であってもかまわない。好ましくは、飽和環または芳香環(複素芳香環)であり、特に好ましくは芳香環(複素芳香環)である。含窒素複素環基は炭素数0~60が好ましく、1~50がさらに好ましく、3~40が特に好ましい。また、環構成原子としては、窒素原子、炭素原子から選択されるものが好ましく、このとき、窒素原子は1~2個が好ましい。含窒素複素環基としては、例えば、1-ピロリジニル基、1-ピロリル基、2-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、1-イミダゾリル基、ピラゾリル基、3-, 4-または5-ピラゾリル基、インドリジニル基、ベンズイミダゾリル基、インドリル基、インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基等が挙げられる。このうち、1-ピロリル基、2-ピロリル基、ピロリル基、ベンズイミダゾリル基、1H-インダゾリル基、インドリル基、インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基が好ましく、2-ピロリル基、ピロリル基、インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基がより好ましい。

【0060】含窒素複素環基が有してもよい置換基としては、上記に列挙した置換基が挙げられ、好ましい置換基は、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、シアノ基である。

【0061】Xは水素原子、または現象主薬の酸化物と

の反応で離脱する基を表し、該基としては、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素等)、アルコキシ基(エトキシ、メトキシカルボニルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メタンスルホニルエトキシ、パーフルオロプロポキシ等)、アリールオキシ基(4-カルボキシフェノキシ、4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)フェノキシ、4-メタンスルホニル-3-カルボキシフェノキシ、2-メタンスルホニル-4-アセチルスルファモイルフェノキシ等)、アシルオキシ基(アセトキシ、ペンゾイルオキシ等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ等)、アシルアミノ基(ヘptaフルオロブチルアミノ等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド等)、アルコキシカルボニルオキシ基(エトキシカルボニルオキシ等)、カルバモイルオキシ基(ジエチルカルバモイルオキシ、ピペリジノカルボニルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ等)、アルキルチオ基(2-カルボキシエチルチオ等)、アリールチオ基(2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミノフェニルチオ等)、複素環チオ基(1-フェニルテトラゾリルチオ、2-ベンズイミダゾリルチオ等)、複素環オキシ基(2-ピリジルオキシ、5-ニトロ-2-ピリジルオキシ等)、5員もしくは6員の含窒素複素環基(1-トリアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ベンゾトリアゾリル、2-フェニルカルバモイル-1-イミダゾリル、5, 5-ジメチルヒダントイン-3-イル、1-ベンジルヒダントイン-3-イル、5, 5-ジメチルオキサゾリジン-2, 4-ジオン-3-イル、プリン等)、アゾ基(4-メトキシフェニルアゾ、4-ビバロイルアミノフェニルアゾ等)等を挙げることができる。

【0062】Zは置換アリール基を表し、好ましくは炭素数6~60で、該アリール基の置換基としては、上述した基が挙げられる。好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。Zは、特に、少なくとも、2位にハロゲン原子またはアルコキシ基が置換したフェニル基(該フェニル基はさらに3~6位に置換基を有してもよく、特に5位に置換基を有する場合が好ましい)が好ましい。更に好ましくは、2位にアルコキシ基が、5位に置換基が置換したフェニル基である。

【0063】前記一般式(Y-I)で表される、本発明に好ましく使用されるカプラーは、Y、Zを介して二量体以上の多量体を形成してもよく、また、高分子鎖に結合していてもよい。以下に一般式(Y-I)で表される、本発明に好ましく使用されるカプラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

20

30

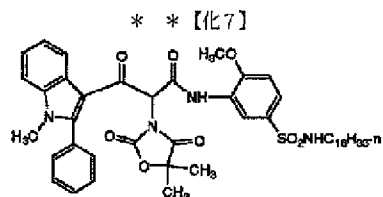
40

50

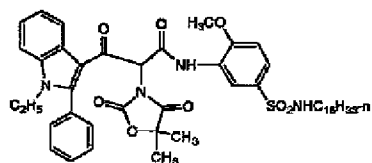
【0064】

29

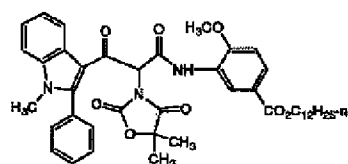
(Y-1)



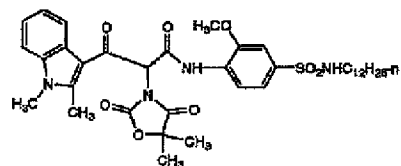
(Y-2)



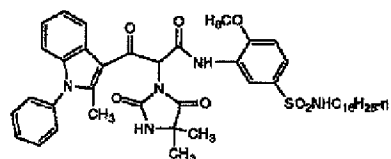
(Y-3)



(Y-4)



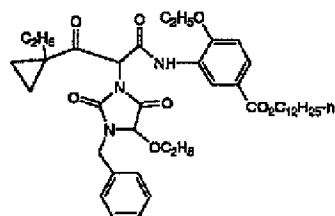
(Y-5)



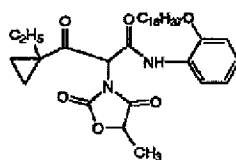
【0065】

【化8】

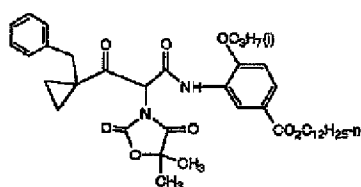
(Y-6)



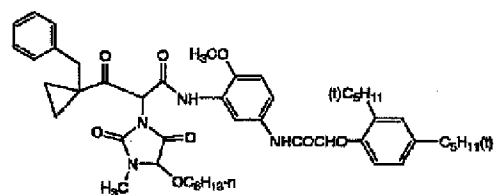
(Y-7)



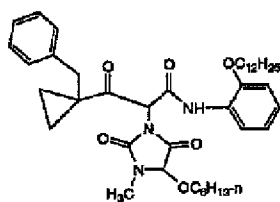
(Y-8)



(Y-9)



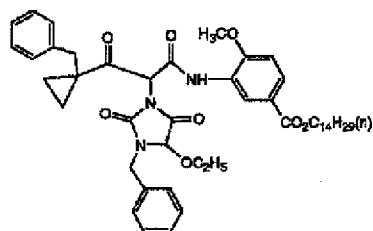
(Y-10)



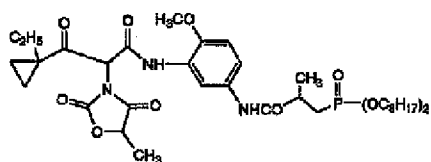
【0066】

【化9】

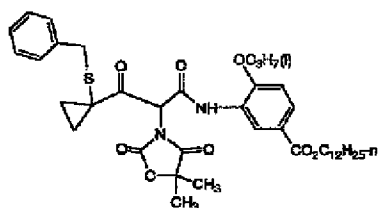
(Y-11)



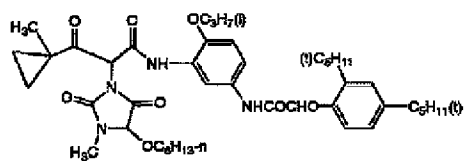
(Y-12)



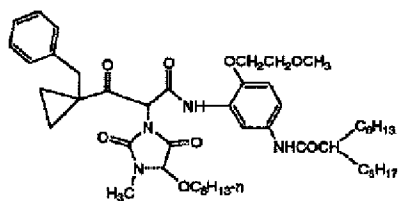
(Y-13)



(Y-14)



(Y-15)



【0067】

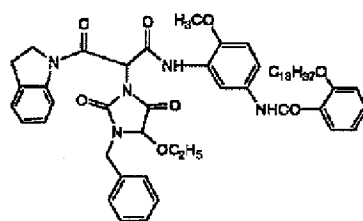
【化10】

CC(C)(C)C(=O)N1C(=O)N(Cc2ccccc2)C(=O)N1NC(=O)c3ccc(OC)cc3C(=O)OCCCC1(C)C(=O)N2C(=O)OC(C)=N2C(=O)N1C(=O)Nc3ccc(OC)c(NC(=O)CC(C)OP(=O)(C)OC(C)(C)C)c3CC(C)(C)C(=O)N1C(=O)OC(C)=N1C(=O)Nc2ccc(cc2)C(=O)OCC1=CC=CC=C1CC(C)(C)C(=O)N1C(=O)N(C)C(=O)N1C(=O)N(C2=CC=C(NC(=O)C(=O)C3=CC=C(C=C3)C4=CC=C(C=C4)C5=CC=C(C=C5)C6=CC=C(C=C6)C7=CC=C(C=C7)C8=CC=C(C=C8)C9=CC=C(C=C9)C10=CC=C(C=C10)C11=CC=C(C=C11)C12=CC=C(C=C12)C13=CC=C(C=C13)C14=CC=C(C=C14)C15=CC=C(C=C15)C16=CC=C(C=C16)C17=CC=C(C=C17)C18=CC=C(C=C18)C19=CC=C(C=C19)C20=CC=C(C=C20)C21=CC=C(C=C21)C22=CC=C(C=C22)C23=CC=C(C=C23)C24=CC=C(C=C24)C25=CC=C(C=C25)C26=CC=C(C=C26)C27=CC=C(C=C27)C28=CC=C(C=C28)C29=CC=C(C=C29)C30=CC=C(C=C30)C31=CC=C(C=C31)C32=CC=C(C=C32)C33=CC=C(C=C33)C34=CC=C(C=C34)C35=CC=C(C=C35)C36=CC=C(C=C36)C37=CC=C(C=C37)C38=CC=C(C=C38)C39=CC=C(C=C39)C40=CC=C(C=C40)C41=CC=C(C=C41)C42=CC=C(C=C42)C43=CC=C(C=C43)C44=CC=C(C=C44)C45=CC=C(C=C45)C46=CC=C(C=C46)C47=CC=C(C=C47)C48=CC=C(C=C48)C49=CC=C(C=C49)C50=CC=C(C=C50)C51=CC=C(C=C51)C52=CC=C(C=C52)C53=CC=C(C=C53)C54=CC=C(C=C54)C55=CC=C(C=C55)C56=CC=C(C=C56)C57=CC=C(C=C57)C58=CC=C(C=C58)C59=CC=C(C=C59)C60=CC=C(C=C60)C61=CC=C(C=C61)C62=CC=C(C=C62)C63=CC=C(C=C63)C64=CC=C(C=C64)C65=CC=C(C=C65)C66=CC=C(C=C66)C67=CC=C(C=C67)C68=CC=C(C=C68)C69=CC=C(C=C69)C70=CC=C(C=C70)C71=CC=C(C=C71)C72=CC=C(C=C72)C73=CC=C(C=C73)C74=CC=C(C=C74)C75=CC=C(C=C75)C76=CC=C(C=C76)C77=CC=C(C=C77)C78=CC=C(C=C78)C79=CC=C(C=C79)C80=CC=C(C=C80)C81=CC=C(C=C81)C82=CC=C(C=C82)C83=CC=C(C=C83)C84=CC=C(C=C84)C85=CC=C(C=C85)C86=CC=C(C=C86)C87=CC=C(C=C87)C88=CC=C(C=C88)C89=CC=C(C=C89)C90=CC=C(C=C90)C91=CC=C(C=C91)C92=CC=C(C=C92)C93=CC=C(C=C93)C94=CC=C(C=C94)C95=CC=C(C=C95)C96=CC=C(C=C96)C97=CC=C(C=C97)C98=CC=C(C=C98)C99=CC=C(C=C99)C100=CC=C(C=C100)C101=CC=C(C=C101)C102=CC=C(C=C102)C103=CC=C(C=C103)C104=CC=C(C=C104)C105=CC=C(C=C105)C106=CC=C(C=C106)C107=CC=C(C=C107)C108=CC=C(C=C108)C109=CC=C(C=C109)C110=CC=C(C=C110)C111=CC=C(C=C111)C112=CC=C(C=C112)C113=CC=C(C=C113)C114=CC=C(C=C114)C115=CC=C(C=C115)C116=CC=C(C=C116)C117=CC=C(C=C117)C118=CC=C(C=C118)C119=CC=C(C=C119)C120=CC=C(C=C120)C121=CC=C(C=C121)C122=CC=C(C=C122)C123=CC=C(C=C123)C124=CC=C(C=C124)C125=CC=C(C=C125)C126=CC=C(C=C126)C127=CC=C(C=C127)C128=CC=C(C=C128)C129=CC=C(C=C129)C130=CC=C(C=C130)C131=CC=C(C=C131)C132=CC=C(C=C132)C133=CC=C(C=C133)C134=CC=C(C=C134)C135=CC=C(C=C135)C136=CC=C(C=C136)C137=CC=C(C=C137)C138=CC=C(C=C138)C139=CC=C(C=C139)C140=CC=C(C=C140)C141=CC=C(C=C141)C142=CC=C(C=C142)C143=CC=C(C=C143)C144=CC=C(C=C144)C145=CC=C(C=C145)C146=CC=C(C=C146)C147=CC=C(C=C147)C148=CC=C(C=C148)C149=CC=C(C=C149)C150=CC=C(C=C150)C151=CC=C(C=C151)C152=CC=C(C=C152)C153=CC=C(C=C153)C154=CC=C(C=C154)C155=CC=C(C=C155)C156=CC=C(C=C156)C157=CC=C(C=C157)C158=CC=C(C=C158)C159=CC=C(C=C159)C160=CC=C(C=C160)C161=CC=C(C=C161)C162=CC=C(C=C162)C163=CC=C(C=C163)C164=CC=C(C=C164)C165=CC=C(C=C165)C166=CC=C(C=C166)C167=CC=C(C=C167)C168=CC=C(C=C168)C169=CC=C(C=C169)C170=CC=C(C=C170)C171=CC=C(C=C171)C172=CC=C(C=C172)C173=CC=C(C=C173)C174=CC=C(C=C174)C175=CC=C(C=C175)C176=CC=C(C=C176)C177=CC=C(C=C177)C178=CC=C(C=C178)C179=CC=C(C=C179)C180=CC=C(C=C180)C181=CC=C(C=C181)C182=CC=C(C=C182)C183=CC=C(C=C183)C184=CC=C(C=C184)C185=CC=C(C=C185)C186=CC=C(C=C186)C187=CC=C(C=C187)C188=CC=C(C=C188)C189=CC=C(C=C189)C190=CC=C(C=C190)C191=CC=C(C=C191)C192=CC=C(C=C192)C193=CC=C(C=C193)C194=CC=C(C=C194)C195=CC=C(C=C195)C196=CC=C(C=C196)C197=CC=C(C=C197)C198=CC=C(C=C198)C199=CC=C(C=C199)C200=CC=C(C=C200)C201=CC=C(C=C201)C202=CC=C(C=C202)C203=CC=C(C=C203)C204=CC=C(C=C204)C205=CC=C(C=C205)C206=CC=C(C=C206)C207=CC=C(C=C207)C208=CC=C(C=C208)C209=CC=C(C=C209)C210=CC=C(C=C210)C211=CC=C(C=C211)C212=CC=C(C=C212)C213=CC=C(C=C213)C214=CC=C(C=C214)C215=CC=C(C=C215)C216=CC=C(C=C216)C217=CC=C(C=C217)C218=CC=C(C=C218)C219=CC=C(C=C219)C220=CC=C(C=C220)C221=CC=C(C=C221)C222=CC=C(C=C222)C223=CC=C(C=C223)C224=CC=C(C=C224)C225=CC=C(C=C225)C226=CC=C(C=C226)C227=CC=C(C=C227)C228=CC=C(C=C228)C229=CC=C(C=C229)C230=CC=C(C=C230)C231=CC=C(C=C231)C232=CC=C(C=C232)C233=CC=C(C=C233)C234=CC=C(C=C234)C235=CC=C(C=C235)C236=CC=C(C=C236)C237=CC=C(C=C237)C238=CC=C(C=C238)C239=CC=C(C=C239)C240=CC=C(C=C240)C241=CC=C(C=C241)C242=CC=C(C=C242)C243=CC=C(C=C243)C244=CC=C(C=C244)C245=CC=C(C=C245)C246=CC=C(C=C246)C247=CC=C(C=C247)C248=CC=C(C=C248)C249=CC=C(C=C249)C250=CC=C(C=C250)C251=CC=C(C=C251)C252=CC=C(C=C252)C253=CC=C(C=C253)C254=CC=C(C=C254)C255=CC=C(C=C255)C256=CC=C(C=C256)C257=CC=C(C=C257)C258=CC=C(C=C258)C259=CC=C(C=C259)C260=CC=C(C=C260)C261=CC=C(C=C261)C262=CC=C(C=C262)C263=CC=C(C=C263)C264=CC=C(C=C264)C265=CC=C(C=C265)C266=CC=C(C=C266)C267=CC=C(C=C267)C268=CC=C(C=C268)C269=CC=C(C=C269)C270=CC=C(C=C270)C271=CC=C(C=C271)C272=CC=C(C=C272)C273=CC=C(C=C273)C274=CC=C(C=C274)C275=CC=C(C=C275)C276=CC=C(C=C276)C277=CC=C(C=C277)C278=CC=C(C=C278)C279=CC=C(C=C279)C280=CC=C(C=C280)C281=CC=C(C=C281)C282=CC=C(C=C282)C283=CC=C(C=C283)C284=CC=C(C=C284)C285=CC=C(C=C285)C286=CC=C(C=C286)C287=CC=C(C=C287)C288=CC=C(C=C288)C289=CC=C(C=C289)C290=CC=C(C=C290)C291=CC=C(C=C291)C292=CC=C(C=C292)C293=CC=C(C=C293)C294=CC=C(C=C294)C295=CC=C(C=C295)C296=CC=C(C=C296)C297=CC=C(C=C297)C298=CC=C(C=C298)C299=CC=C(C=C299)C300=CC=C(C=C300)C301=CC=C(C=C301)C302=CC=C(C=C302)C303=CC=C(C=C303)C304=CC=C(C=C304)C305=CC=C(C=C305)C306=CC=C(C=C306)C307=CC=C(C=C307)C308=CC=C(C=C308)C309=CC=C(C=C309)C310=CC=C(C=C310)C311=CC=C(C=C311)C312=CC=C(C=C312)C313=CC=C(C=C313)C314=CC=C(C=C314)C315=CC=C(C=C315)C316=CC=C(C=C316)C317=CC=C(C=C317)C318=CC=C(C=C318)C319=CC=C(C=C319)C320=CC=C(C=C320)C321=CC=C(C=C321)C322=CC=C(C=C322)C323=CC=C(C=C323)C324=CC=C(C=C324)C325=CC=C(C=C325)C326=CC=C(C=C326)C327=CC=C(C=C327)C328=CC=C(C=C328)C329=CC=C(C=C329)CCC(C)(C)C(=O)N1C(=O)N(C(=O)Nc2ccc(NC(=O)OC(C)C)cc2)C(=O)N1C(=O)OC(C)C

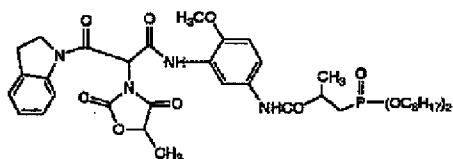
【化 1 1】

(Y-21)

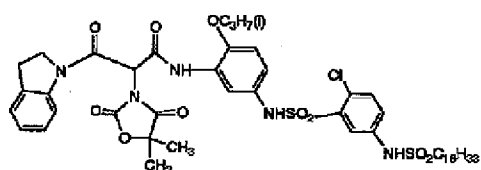
37



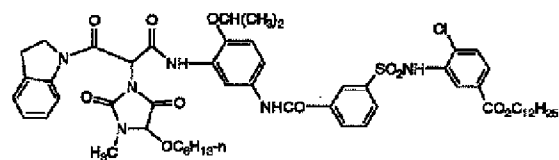
(Y-22)



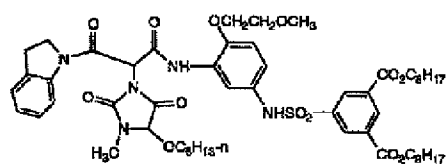
(Y-23)



(Y-24)



(Y-25)

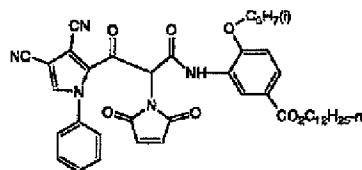


【0069】

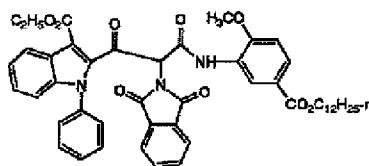
【化12】

39

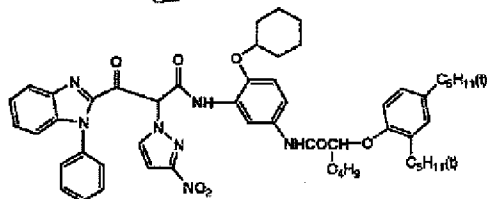
(Y-26)



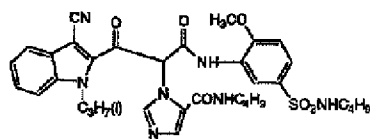
(Y-27)



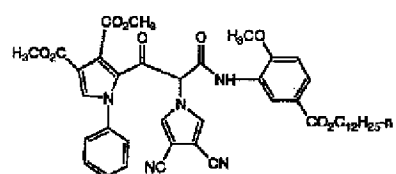
(Y-28)



(Y-29)



(Y-30)



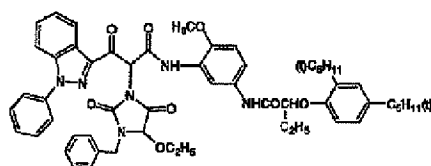
【0070】

【化13】

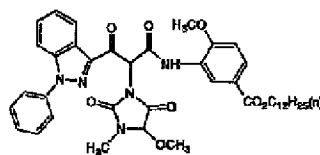
CC1(C)C(=O)N(C2=CC=CC=C2)C(=O)N1C(=O)N(C3=CC=CC=C3)C(=O)N(C4=CC(=CC=C4)S(=O)(=O)N(C5=CC=CC=C5)C6=CC=CC=C6Cl)C(=O)N(C7=CC=CC=C7)C(=O)N(C8=CC=CC=C8)C(=O)N(C9=CC=CC=C9)C(=O)N(C10=CC=CC=C10)C(=O)N(C11=CC=CC=C11)C(=O)N(C12=CC=CC=C12)C(=O)N(C13=CC=CC=C13)C(=O)N(C14=CC=CC=C14)C(=O)N(C15=CC=CC=C15)C(=O)N(C16=CC=CC=C16)C(=O)N(C17=CC=CC=C17)C(=O)N(C18=CC=CC=C18)C(=O)N(C19=CC=CC=C19)C(=O)N(C20=CC=CC=C20)C(=O)N(C21=CC=CC=C21)C(=O)N(C22=CC=CC=C22)C(=O)N(C23=CC=CC=C23)C(=O)N(C24=CC=CC=C24)C(=O)N(C25=CC=CC=C25)C(=O)N(C26=CC=CC=C26)C(=O)N(C27=CC=CC=C27)C(=O)N(C28=CC=CC=C28)C(=O)N(C29=CC=CC=C29)C(=O)N(C30=CC=CC=C30)C(=O)N(C31=CC=CC=C31)C(=O)N(C32=CC=CC=C32)C(=O)N(C33=CC=CC=C33)C(=O)N(C34=CC=CC=C34)C(=O)N(C35=CC=CC=C35)C(=O)N(C36=CC=CC=C36)C(=O)N(C37=CC=CC=C37)C(=O)N(C38=CC=CC=C38)C(=O)N(C39=CC=CC=C39)C(=O)N(C40=CC=CC=C40)C(=O)N(C41=CC=CC=C41)C(=O)N(C42=CC=CC=C42)C(=O)N(C43=CC=CC=C43)C(=O)N(C44=CC=CC=C44)C(=O)N(C45=CC=CC=C45)C(=O)N(C46=CC=CC=C46)C(=O)N(C47=CC=CC=C47)C(=O)N(C48=CC=CC=C48)C(=O)N(C49=CC=CC=C49)C(=O)N(C50=CC=CC=C50)C(=O)N(C51=CC=CC=C51)C(=O)N(C52=CC=CC=C52)C(=O)N(C53=CC=CC=C53)C(=O)N(C54=CC=CC=C54)C(=O)N(C55=CC=CC=C55)C(=O)N(C56=CC=CC=C56)C(=O)N(C57=CC=CC=C57)C(=O)N(C58=CC=CC=C58)C(=O)N(C59=CC=CC=C59)C(=O)N(C60=CC=CC=C60)C(=O)N(C61=CC=CC=C61)C(=O)N(C62=CC=CC=C62)C(=O)N(C63=CC=CC=C63)C(=O)N(C64=CC=CC=C64)C(=O)N(C65=CC=CC=C65)C(=O)N(C66=CC=CC=C66)C(=O)N(C67=CC=CC=C67)C(=O)N(C68=CC=CC=C68)C(=O)N(C69=CC=CC=C69)C(=O)N(C70=CC=CC=C70)C(=O)N(C71=CC=CC=C71)C(=O)N(C72=CC=CC=C72)C(=O)N(C73=CC=CC=C73)C(=O)N(C74=CC=CC=C74)C(=O)N(C75=CC=CC=C75)C(=O)N(C76=CC=CC=C76)C(=O)N(C77=CC=CC=C77)C(=O)N(C78=CC=CC=C78)C(=O)N(C79=CC=CC=C79)C(=O)N(C80=CC=CC=C80)C(=O)N(C81=CC=CC=C81)C(=O)N(C82=CC=CC=C82)C(=O)N(C83=CC=CC=C83)C(=O)N(C84=CC=CC=C84)C(=O)N(C85=CC=CC=C85)C(=O)N(C86=CC=CC=C86)C(=O)N(C87=CC=CC=C87)C(=O)N(C88=CC=CC=C88)C(=O)N(C89=CC=CC=C89)C(=O)N(C90=CC=CC=C90)C(=O)N(C91=CC=CC=C91)C(=O)N(C92=CC=CC=C92)C(=O)N(C93=CC=CC=C93)C(=O)N(C94=CC=CC=C94)C(=O)N(C95=CC=CC=C95)C(=O)N(C96=CC=CC=C96)C(=O)N(C97=CC=CC=C97)C(=O)N(C98=CC=CC=C98)C(=O)N(C99=CC=CC=C99)C(=O)N(C100=CC=CC=C100)C(=O)N(C101=CC=CC=C101)C(=O)N(C102=CC=CC=C102)C(=O)N(C103=CC=CC=C103)C(=O)N(C104=CC=CC=C104)C(=O)N(C105=CC=CC=C105)C(=O)N(C106=CC=CC=C106)C(=O)N(C107=CC=CC=C107)C(=O)N(C108=CC=CC=C108)C(=O)N(C109=CC=CC=C109)C(=O)N(C110=CC=CC=C110)C(=O)N(C111=CC=CC=C111)C(=O)N(C112=CC=CC=C112)C(=O)N(C113=CC=CC=C113)C(=O)N(C114=CC=CC=C114)C(=O)N(C115=CC=CC=C115)C(=O)N(C116=CC=CC=C116)C(=O)N(C117=CC=CC=C117)C(=O)N(C118=CC=CC=C118)C(=O)N(C119=CC=CC=C119)C(=O)N(C120=CC=CC=C120)C(=O)N(C121=CC=CC=C121)C(=O)N(C122=CC=CC=C122)C(=O)N(C123=CC=CC=C123)C(=O)N(C124=CC=CC=C124)C(=O)N(C125=CC=CC=C125)C(=O)N(C126=CC=CC=C126)C(=O)N(C127=CC=CC=C127)C(=O)N(C128=CC=CC=C128)C(=O)N(C129=CC=CC=C129)C(=O)N(C130=CC=CC=C130)C(=O)N(C131=CC=CC=C131)C(=O)N(C132=CC=CC=C132)C(=O)N(C133=CC=CC=C133)C(=O)N(C134=CC=CC=C134)C(=O)N(C135=CC=CC=C135)C(=O)N(C136=CC=CC=C136)C(=O)N(C137=CC=CC=C137)C(=O)N(C138=CC=CC=C138)C(=O)N(C139=CC=CC=C139)C(=O)N(C140=CC=CC=C140)C(=O)N(C141=CC=CC=C141)C(=O)N(C142=CC=CC=C142)C(=O)N(C143=CC=CC=C143)C(=O)N(C144=CC=CC=C144)C(=O)N(C145=CC=CC=C145)C(=O)N(C146=CC=CC=C146)C(=O)N(C147=CC=CC=C147)C(=O)N(C148=CC=CC=C148)C(=O)N(C149=CC=CC=C149)C(=O)N(C150=CC=CC=C150)C(=O)N(C151=CC=CC=C151)C(=O)N(C152=CC=CC=C152)C(=O)N(C153=CC=CC=C153)C(=O)N(C154=CC=CC=C154)C(=O)N(C155=CC=CC=C155)C(=O)N(C156=CC=CC=C156)C(=O)N(C157=CC=CC=C157)C(=O)N(C158=CC=CC=C158)C(=O)N(C159=CC=CC=C159)C(=O)N(C160=CC=CC=C160)C(=O)N(C161=CC=CC=C161)C(=O)N(C162=CC=CC=C162)C(=O)N(C163=CC=CC=C163)C(=O)N(C164=CC=CC=C164)C(=O)N(C165=CC=CC=C165)C(=O)N(C166=CC=CC=C166)C(=O)N(C167=CC=CC=C167)C(=O)N(C168=CC=CC=C168)C(=O)N(C169=CC=CC=C169)C(=O)N(C170=CC=CC=C170)C(=O)N(C171=CC=CC=C171)C(=O)N(C172=CC=CC=C172)C(=O)N(C173=CC=CC=C173)C(=O)N(C174=CC=CC=C174)C(=O)N(C175=CC=CC=C175)C(=O)N(C176=CC=CC=C176)C(=O)N(C177=CC=CC=C177)C(=O)N(C178=CC=CC=C178)C(=O)N(C179=CC=CC=C179)C(=O)N(C180=CC=CC=C180)C(=O)N(C181=CC=CC=C181)C(=O)N(C182=CC=CC=C182)C(=O)N(C183=CC=CC=C183)C(=O)N(C184=CC=CC=C184)C(=O)N(C185=CC=CC=C185)C(=O)N(C186=CC=CC=C186)C(=O)N(C187=CC=CC=C187)C(=O)N(C188=CC=CC=C188)C(=O)N(C189=CC=CC=C189)C(=O)N(C190=CC=CC=C190)C(=O)N(C191=CC=CC=C191)C(=O)N(C192=CC=CC=C192)C(=O)N(C193=CC=CC=C193)C(=O)N(C194=CC=CC=C194)C(=O)N(C195=CC=CC=C195)C(=O)N(C196=CC=CC=C196)C(=O)N(C197=CC=CC=C197)C(=O)N(C198=CC=CC=C198)C(=O)N(C199=CC=CC=C199)C(=O)N(C200=CC=CC=C200)C(=O)N(C201=CC=CC=C201)C(=O)N(C202=CC=CC=C202)C(=O)N(C203=CC=CC=C203)C(=O)N(C204=CC=CC=C204)C(=O)N(C205=CC=CC=C205)C(=O)N(C206=CC=CC=C206)C(=O)N(C207=CC=CC=C207)C(=O)N(C208=CC=CC=C208)C(=O)N(C209=CC=CC=C209)C(=O)N(C210=CC=CC=C210)C(=O)N(C211=CC=CC=C211)C(=O)N(C212=CC=CC=C212)C(=O)N(C213=CC=CC=C213)C(=O)N(C214=CC=CC=C214)C(=O)N(C215=CC=CC=C215)C(=O)N(C216=CC=CC=C216)C(=O)N(C217=CC=CC=C217)C(=O)N(C218=CC=CC=C218)C(=O)N(C219=CC=CC=C219)C(=O)N(C220=CC=CC=C220)C(=O)N(C221=CC=CC=C221)C(=O)N(C222=CC=CC=C222)C(=O)N(C223=CC=CC=C223)C(=O)N(C224=CC=CC=C224)C(=O)N(C225=CC=CC=C225)C(=O)N(C226=CC=CC=C226)C(=O)N(C227=CC=CC=C227)CCCCC12C(=O)N3C(=O)N(CCC)C(=O)N3C(=O)N1Cc1ccc(cc1)Oc2ccc(cc2)S(=O)(=O)Nc3ccc(cc3)ClCOc1ccc(S(=O)(=O)NC12CC3C(C1)C(=O)N(C2)C(=O)N3c4ccccc4)cc1

43
(Y-36)

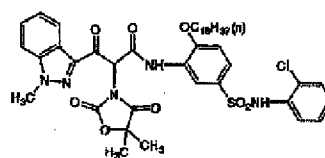
44



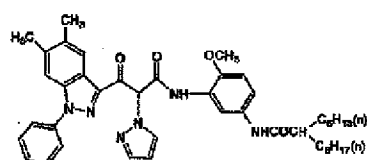
(Y-37)



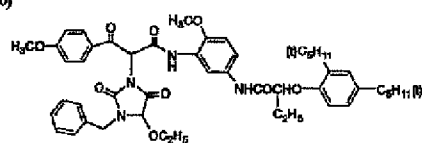
(Y-38)



(Y-39)

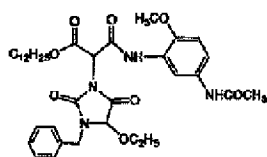


(Y-40)

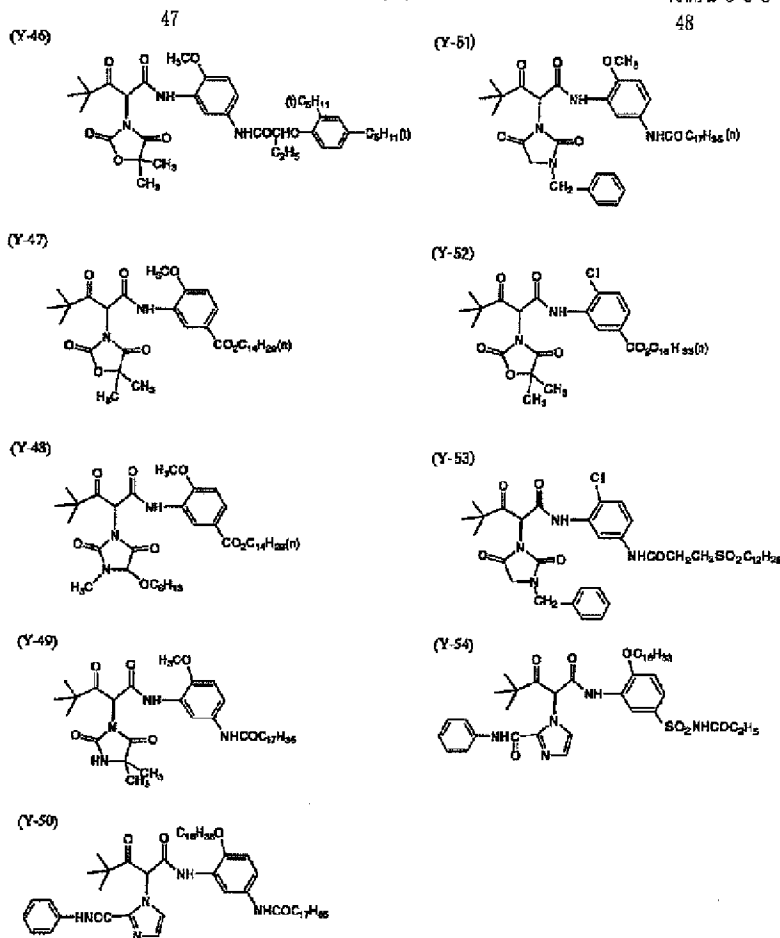


【0072】

【化15】

COC(=O)N1C(=O)N(C)C(=O)C1C(=O)Nc2ccc(OC)cc2C(=O)OCCn3ccccc3CC1(C)OC(=O)N1C(=O)C(=O)C(=O)OC2=CC=CC=C2NC(=O)C(=O)OC3=CC=CC=C3C4CCCCC4COC1=CC=C(C=C1)C(=O)C2=C(C=C2)N3C=CC=C3C(=O)NC4=CC=C(C=C4)OC5=CC=C(C=C5)C(=O)OCC6=CC=CC=C6COc1ccc(NC(=O)N2C(=O)C(=O)N(C2Cc3ccccc3)C(=O)C(=O)c4ccc(Cl)cc4)cc1NC(=O)Cc5ccc(C#CC)cc5

【化16】



【0074】本発明のイエローカプラーは、通常、ハロゲン化銀乳剤層において、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-3} \sim 1$ モル、好ましくは、 $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。また、イエロー画像形成層における本発明のイエローカプラーの塗布量に対する塗布銀量は、モル量にて、2倍～10倍が好ましく、より好ましくは、3倍～6倍、最も好ましいのは、4倍～6倍である。また、本発明のイエローカプラーは、他の種類のイエローカプラーや色相調節等のために、マゼンタカプラーやシアンカプラーと併用することもできる。本発明のマゼンタ画像形成層中に含有されるマゼンタカプラーは、高沸点溶媒等の媒体中にて、本発明の現像主薬と反応したマゼンタ画像が本発明の分光吸収与えるように使用できるカプラーであれば良い。好ましいマゼンタカプラーは、下記一般式で表される(M)で表されるマゼンタカプラーである。

【0075】

【化17】

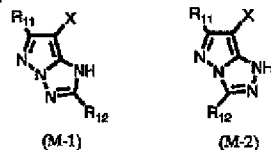


【0076】式中、 R_1 は、水素原子または、置換基を表す。2は、窒素原子を2～4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は、置換基(縮合環を含む)を有してもよい。Xは、水素原子若しくは現像主薬の酸化体と反応して離脱する基を表す。以下、本カプラーについて詳細に説明する。式(M)で表されるカプラー骨格のうち好ましい骨格は、1H-ピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾ

ール、1H-ピラゾロ[5, 1-c][1, 2, 4]トリアゾールであり、それぞれ式(M-1)及び式(M-2)で表される。

【0077】

【化18】



【0078】式中、 R_{11} 、 R_{12} は、置換基を表し、 X は、水素原子若しくは、現像主薬の酸化体と反応して離脱する基を表す。

【0079】これらの式における置換基 R_{11} 、 R_{12} 、 X について詳しく説明する。 R_{11} は、例えば、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、弗素原子)、アルキル基(炭素数1~60。例えば、メチル、エチル、プロピル、iso-ブチル、t-ブチル、t-オクチル、1-エチルヘキシル、ノニル、シクロヘキシル、ウンデシル、ペンタデシル、n-ヘキサデシル、3-デカンアミドプロピル)、アルケニル基(炭素数2~60。例えば、ビニル、アリル、オレイル)、シクロアルキル基(炭素数5~60。例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、1-インダニル、シクロドデシル)、アリール基(炭素数6~60。例えば、フェニル、p-トリル、ナフチル)、アシルアミノ基(炭素数2~60。例えば、アセチルアミノ、n-ブタンアミド、オクタノイルアミノ、2-ヘキシルデカンアミド、2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブタンアミド、ベンゾイルアミノ、ニコチンアミド)、スルホンアミド基(炭素数1~60。例えば、メタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、ウレイド基(炭素数2~60。例えば、デシルアミノカルボニルアミノ、ジ-n-オクチルアミノカルボニルアミノ)、ウレタン基(炭素数2~60。例えば、ドデシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、2-エチルヘキシルオキシカルボニルアミノ)、アルコキシ基(炭素数1~60。例えば、メトキシ、エトキシ、プロトキシ、n-オクチロキシ、ヘキサデシロキシ、メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(炭素数6~60。例えば、フェノキシ、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ、4-tert-オクチルフェノキシ、ナフトキシ)、アルキルチオ基(炭素数1~60。例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ、ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(炭素数6~60。例えば、フェニルチオ、4-tert-デシルオキシフェニルチオ)、アシル基(炭素数1~60。例えば、アセチル、ベンゾイル、ブタノイル、ドデカノイル)、スルホニル基(炭素数1~60。例えば、メタンスルホニル、ブタ

ンスルホニル、トルエンスルホニル)、シアノ基、カルバモイル基(炭素数1~60。例えば、N, N-ジシクロヘキシルカルバモイル)、スルファモイル基(炭素数0~60。例えば、N, N-ジメチルスルファモイル)、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、アルキルアミノ基(炭素数1~60。例えば、メチルアミノ、ジエチルアミノ、オクチルアミノ、オクタデシルアミノ)、アリールアミノ基(炭素数6~60。例えば、フェニルアミノ、ナフチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ)、複素環基(炭素数0~60。好ましくは、環構成のヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選択されるものであって、ヘテロ原子以外に炭素原子をも環構成原子として含むものがさらに好ましく、環員数3~8、より好ましくは5~6であり、例えば、Yで挙げた基)、アシルオキシ基(炭素数1~60。例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ミリストイルオキシ、ベンゾイルオキシ)などが挙げられる。

【0080】上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基は置換基を有するものも含み、この置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられる。これらの置換基のうち、好ましい R_{11} としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。

【0081】 R_{12} は、 R_{11} について例示した置換基が挙げられ、好ましい置換基として、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。より好ましくは、アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましい基は、アルキル基であり、アルキル基の中でも分岐アルキル基が好ましい。分岐アルキル基の場合、置換アルキル基でも構わない。この場合の置換基として、上記に挙げた置換基が挙げられる。

【0082】 X は、水素原子、または現像主薬の酸化体との反応で離脱する基を表し、該基としては、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素等)、アルコキシ基(エトキシ、メトキシカルボニルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メタンスルホニルエトキシ、パーフルオロプロポキシ等)、アリールオキシ基(4-カルボキシフェノキシ、4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ、4-メタンスルホニル-3-カルボキシフェノキシ、2-メタンスルホニル-4-アセチルスルファモイルフェノキシ等)、アシルオキシ基(アセトキシ、ペ

ンゾイルオキシ等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ等)、アシルアミノ基(ヘプタフルオロブチルアミノ等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド等)、アルコキシカルボニルオキシ基(エトキシカルボニルオキシ等)、カルバモイルオキシ基(ジエチルカルバモイルオキシ、ピペリジノカルボニルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ等)、アルキルチオ基(2-カルボキシエチルチオ等)、アリールチオ基(2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミノフェニルチオ等)、複素環チオ基(1-フェニルテトラゾリルチオ、2-ベンズイミダゾリルチオ等)、複素環オキシ基(2-ピリジルオキシ、5-ニトロ-2-ピリジルオキシ等)、5員もしくは6員の含窒素複素環基(1-トリアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ベンゾトリアゾリル、2-フェニルカルバモイル-1-イミダゾリル、5,5-ジメチルヒダントイン-3-イル、1-ベンジルヒダントイン-3-イル、5,5-ジメチルオキサゾリジン-2,4-ジオン-3-イル、プリン等)、アゾ基(4-メトキシフェニ

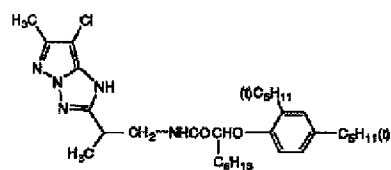
ルアゾ、4-ビバロイルアミノフェニルアゾ等)等を挙げることができる。

【0083】Xの置換基として好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくは、アリールチオ基、カップリング活性に窒素原子で結合する5員若しくは、6員の含窒素ヘテロ環基であり、特に好ましくは、ハロゲン原子、置換アリールオキシ基、置換アリールチオ基、または、1-ピラゾリル基である。もっとも好ましいXは、ハロゲン原子で、中でもクロル原子である。

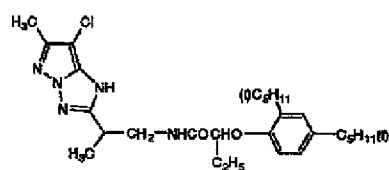
【0084】前記一般式(M-1)、(M-2)で表される本発明に使用されるカブラーは、 R_{11} 、 R_{12} を介して二量体以上の多量体を形成してもよく、また、高分子鎖に結合していてもよい。また、より好ましいカブラーは、(M-1)で表されるカブラーである。以下に一般式(M-1)、(M-2)で表される、本発明に好ましく使用されるカブラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0085】

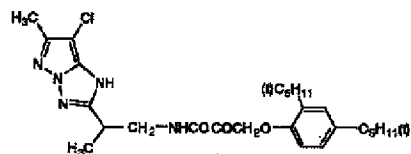
【化19】

53
(M-1)

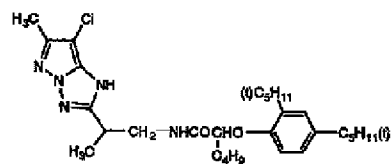
(M-2)



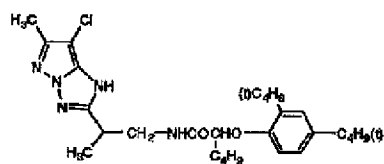
(M-3)



(M-4)



(M-5)

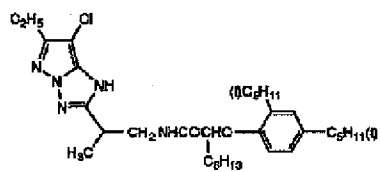


【0086】

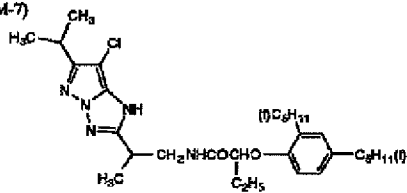
40 【化20】

55

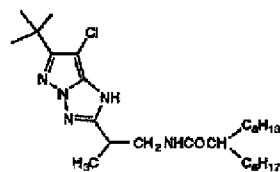
(M-6)



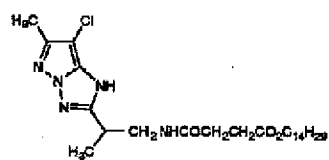
(M-7)



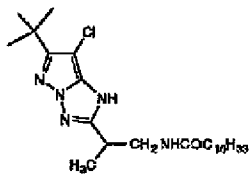
(M-8)



(M-9)

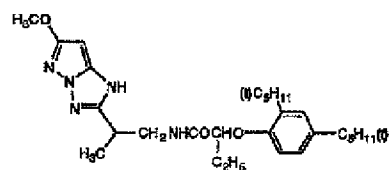


(M-10)

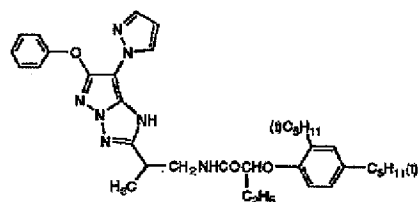


【0087】

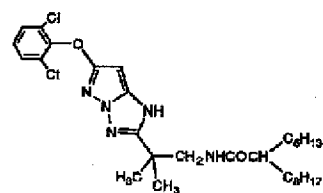
【化21】

57
(M-11)

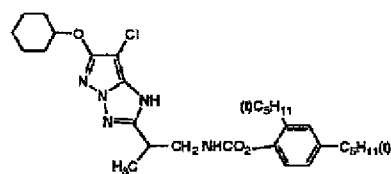
(M-12)



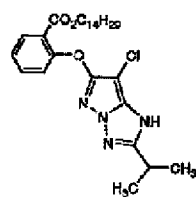
(M-13)



(M-14)



(M-15)

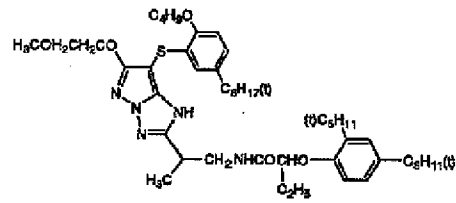


【0088】

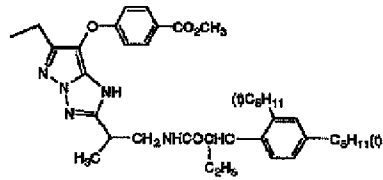
【化22】

59

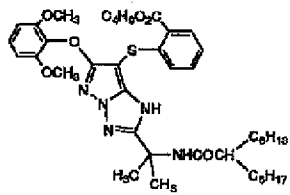
(M-16)



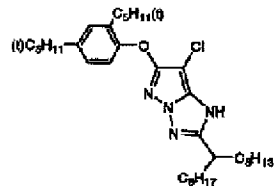
(M-17)



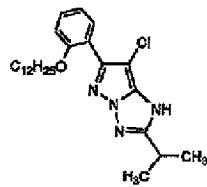
(M-18)



(M-19)

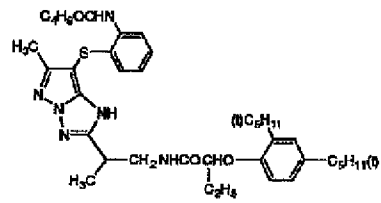


(M-20)

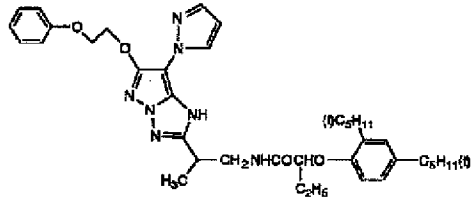


61

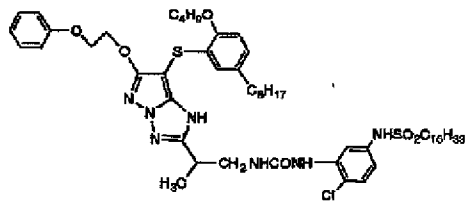
(M-21)



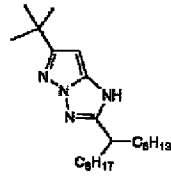
(M-22)



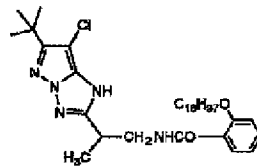
(M-23)



(M-24)

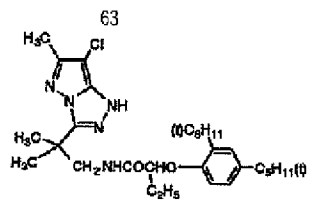


(M-25)

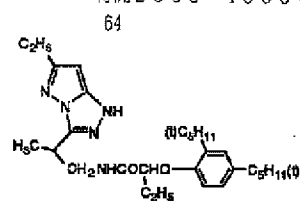


【0090】
【化24】

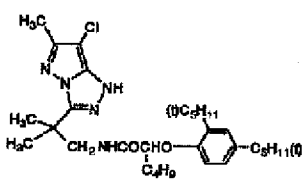
(M-26)



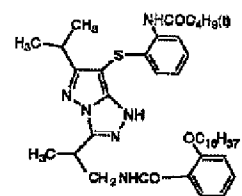
(M-31)



(M-27)

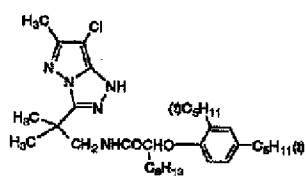


(M-32)

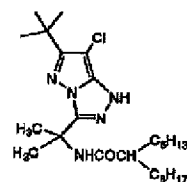


10

(M-28)

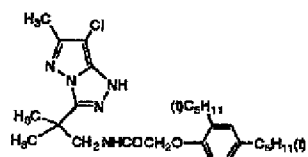


(M-33)

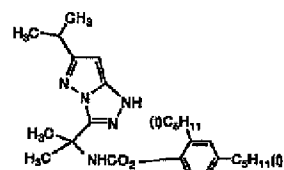


20

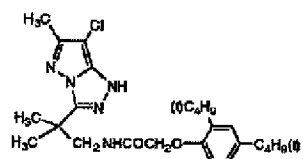
(M-29)



(M-34)

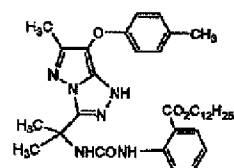


(M-30)



30

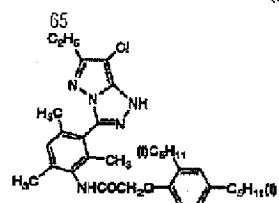
(M-35)



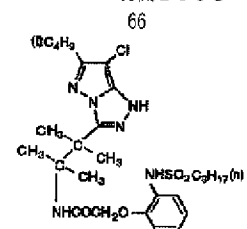
【0091】
【化25】

【0092】
【化26】

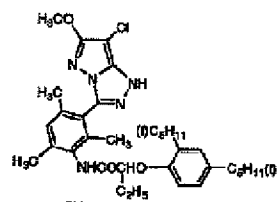
(M-36)



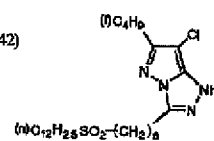
(M-41)



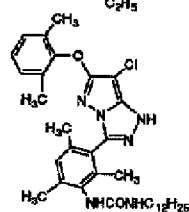
(M-37)



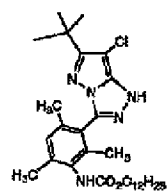
(M-42)



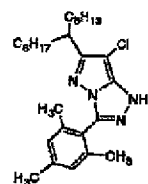
(M-38)



(M-39)

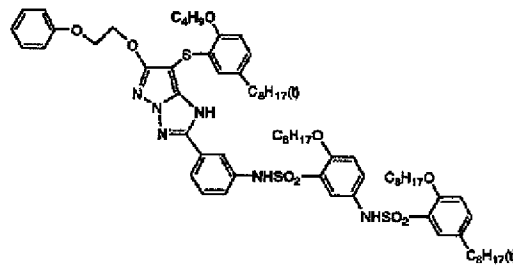


(M-40)

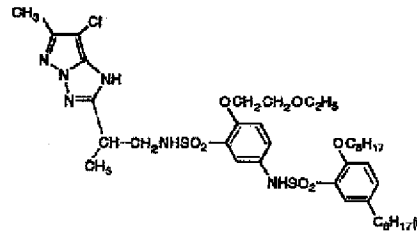


【0093】

【化27】

67
(M-43)

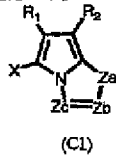
(M-44)



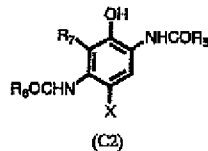
【0094】マゼンタカプラーは、通常、ハロゲン化銀乳剤層において、ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-1} ～1モル、好ましくは、 1×10^{-2} ～ 8×10^{-1} モルの範囲で用いることができる。また、マゼンタ画像形成層における本発明のマゼンタカプラーの塗布量に対する塗布銀量は、モル量にて、3倍～10倍が好ましく、より好ましくは、4倍～9倍、最も好ましいのは、5倍～8倍である。また、本発明のマゼンタカプラーは、他の種類のマゼンタカプラーや色相調節等のために、シアンカプラーやイエローカプラーとも併用することもできる。特にイエローカプラーの場合は、併用する方が特に好ましい。イエローカプラーの使用量は、マゼンタカプラーに対し、モル量で、20%～40%併用するのが好ましい。好ましいシアンカプラーについては、一般式(C1)、一般式(C2)で表される。

【0095】

【化28】



(C1)



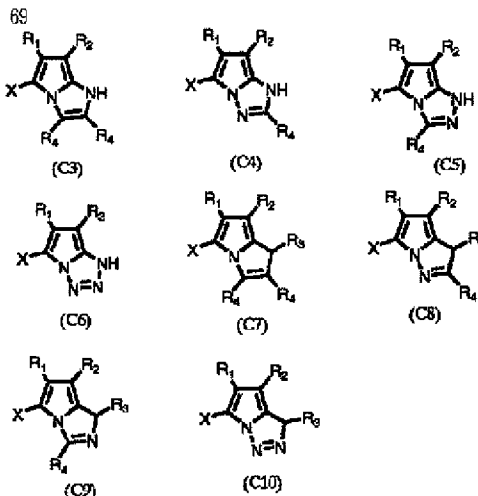
(C2)

【0096】式中、Zaは、-NH-または、-CH(Rs)-を表し、Zb及びZcは、それぞれ-C(Rt)=、または、-N=を表す。R1、R2及びR3は、それぞれハメットの置換基定数σp値が0.2以上、1.0以下の電子吸引性基を表す。但し、R1は、水素原子又は、置換基を表す。ただし、式中に2つのR1が存在する場合には、それらは同じであっても異なってもよい。R5、R6は、置換基を表し、R7は、水素原子若しくは、置換基を表す。Xは、水素原子またはは現像主薬の酸化体とのカップリング反応時の離脱可能な基を表す。

【0097】以下、本カプラーについて詳細に説明する。本発明の一般式(C1)において具体的には、下記一般式(C3)～(C10)で表わされる。

【0098】

【化29】



【0099】式中、 $R_1 \sim R_4$ 、及びXは、一般式(C1)におけるそれぞれと同義である。なお、ここで、(C3)および(C7)において、複数の R_4 は同一でも異なってもよい。

【0100】本発明において、一般式(C3)、(C4)、(C5)、(C8)で表されるシアンカブラーが好ましく、特に(C4)で表されるシアンカブラーが好ましい。一般式において、 R_1 、 R_2 及び R_3 で表わされる置換基は、ハメットの置換基定数 σ 値が、0.20以上1.0以下の電子吸引性基である。好ましくは、 σ 値が、0.2以上0.8以下の電子吸引性基である。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には σ 値が σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に記載があるが、例えば、J. A. Dean編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域増刊」、122号、96~103頁、1979年(南江堂) Chemical Review, 91巻、165頁~195頁、1991年に詳しい。

【0101】本発明において R_1 、 R_2 及び R_3 は、ハメットの置換基定数値によって規定されるが、これらの成書に記載の文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなくその値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲に含まれる限り包含される事は勿論である。 σ 値が0.2以上1.0以下の電子吸引性基である具体例として、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル

基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、等が挙げられる。これらの置換基のうち更に置換基を有する事が可能な基は、後述する R_4 で挙げるような置換基を更に有していてもよい。

【0102】 R_1 、 R_2 及び R_3 として好ましくは、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基であり、より好ましくは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基である。 R_1 と R_2 の組み合わせとして好ましくは、 R_1 がシアノ基で、 R_2 がアルコキシカルボニル基の時である。

【0103】 R_4 は、水素原子もしくは、置換基を表し、例えば、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、弗素原子)、アルキル基(炭素数1~60。例えば、メチル、エチル、プロピル、iso-ブチル、t-ブチル、t-オクチル、1-エチルヘキシル、ノニル、シクロヘキシル、ウンデシル、ペンタデシル、n-ヘキサデシル、3-デカンアミドプロピル)、アルケニル基(炭素数2~60。例えば、ビニル、アリル、オレイル)、シクロアルキル基(炭素数5~60。例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、1-インダニル、シクロドデシル)、アリール基(炭素数6~60。例えば、フェニル、p-トリル、ナフチル)、アシルアミノ基(炭素数2~60。例えば、アセチルアミノ、n-ブタンアミド、オクタノイルアミノ、2-ヘキシルデカンアミド、2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブタンアミド、ベンゾイルアミノ、ニコチンアミド)、スルホンアミド基(炭素数1~60。例えば、メタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、ウレイド基(炭素数2~60。例えば、デシルアミノカルボニルアミノ、ジ-n-オクチルアミノカルボニルアミ

ノ)、ウレタン基(炭素数2~60。例えば、ドデシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、2-エチルヘキシルオキシカルボニルアミノ)、アルコキシ基(炭素数1~60。例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、n-オクチロキシ、ヘキサデシロキシ、メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(炭素数6~60。例えば、フェノキシ、2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ、4-tert-オクチルフェノキシ、ナフトキシ)、アルキルチオ基(炭素数1~60。例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ、ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(炭素数6~60。例えば、フェニルチオ、4-tert-デシルオキシフェニルチオ)、アシル基(炭素数1~60。例えば、アセチル、ベンゾイル、ブタノイル、ドデカノイル)、スルホニル基(炭素数1~60。例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル、トルエンスルホニル)、シアノ基、カルバモイル基(炭素数1~60。例えば、N、N-ジシクロヘキシルカルバモイル)、

【0104】スルファモイル基(炭素数0~60。例えば、N、N-ジメチルスルファモイル)、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、アルキルアミノ基(炭素数1~60。例えば、メチルアミノ、ジエチルアミノ、オクチルアミノ、オクタデシルアミノ)、アリールアミノ基(炭素数6~60。例えば、フェニルアミノ、ナフチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ)、複素環基(炭素数0~60。好ましくは、環構成のヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選択されるものであって、ヘテロ原子以外に炭素原子をも環構成原子として含むものがさらに好ましく、環員数3~8、より好ましくは5~6であり、例えば、アシルオキシ基(炭素数1~60。例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ミリスチルオキシ、ベンゾイルオキシ)などが挙げられる。

【0105】上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基は置換基を有するものも含み、この置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられる。

【0106】R₁の好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましい基は、置換アリール基である。この場合の置換基として、上記に挙げた置換基が挙げられる。

【0107】一般式(C2)で表されるシアンカプラーにおいて、R₁、R₂は置換基を表し、置換基として、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基を表す。好ましくは、置換アリール基を表し、この時の置換基としては、前述した置換基が挙げられる。R₃は、水素原子もしくは、置換基を表し、置換基として、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基が挙げられる。好ましくは水素原子である。

【0108】Xは、水素原子、または現象主剤の酸化体との反応で離脱する基を表し、該基としては、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素等)、アルコキシ基(エトキシ、メトキシカルボニルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メタンスルホニルエトキシ、パーフルオロプロポキシ等)、アリールオキシ基(4-カルボキシフェノキシ、4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ、4-メタンスルホニル-3-カルボキシフェノキシ、2-メタンスルホニル-4-アセチルスルファモイルフェノキシ等)、アシルオキシ基(アセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ等)、アシルアミノ基(ヘプタフルオロプロチルアミノ等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド等)、アルコキシカルボニルオキシ基(エトキシカルボニルオキシ等)、カルバモイルオキシ基(ジエチルカルバモイルオキシ、ピベリジノカルボニルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、ジアリルカルバモイルオキシ、ビスジシアノエチルカルバモイルオキシ、等)、アルキルチオ基(2-カルボキシエチルチオ等)、アリールチオ基(2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミノフェニルチオ等)、複素環チオ基(1-フェニルテトラゾリルチオ、2-ベンズイミダゾリルチオ等)、複素環オキシ基(2-ピリジルオキシ、5-ニトロ-2-ピリジルオキシ等)、5員もしくは6員の含窒素複素環基(1-トリアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ペンゾトリアゾリル、2-フェニルカルバモイル-1-イミダゾリル、5,5-ジメチルヒダントイン-3-イル、1-ベンジルヒダントイン-3-イル、5,5-ジメチルオキサゾリジン-2,4-ジオン-3-イル、プリン等)、アゾ基(4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ等)等を挙げることができる。

【0109】一般式(C1)において、Xの置換基として好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルキルもしくは、アリールチオ基、カップリング活性に窒素原子で結合する5員若しくは、6員の含窒素ヘテロ環基である。特に好ましくは、カルバモイルオキシ基、置換アリールオキシ基である。最も好ましいXは、カルバモイルオキシ基である。

【0110】一般式(C2)において、Xの置換基として好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基であり、特に好ましい置換基としては、ハロゲン原子であり、中でもクロル原子である。

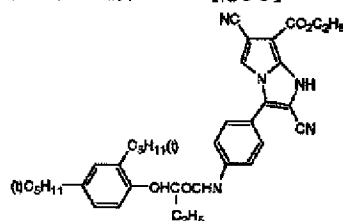
【0111】前記一般式(C1)、(C2)で表されるカブラーは、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 を介 *

*して二量体以上の多量体を形成してもよく、また、高分子鎖に結合していてもよい。以下に一般式(C1)、

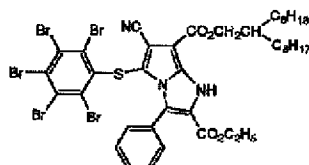
(C2)で表される、本発明に好ましく使用されるカブラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0112】

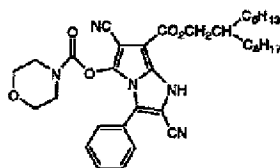
【化30】



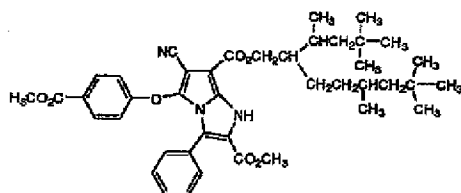
(C-2)



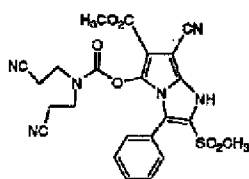
(C-3)



(C-4)



(C-5)



【0113】

【化31】

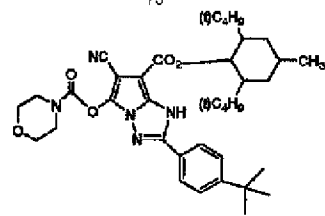
(39)

特開2003-43604

76

(C-6)

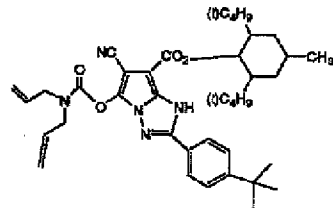
75



[0114]
[化32]

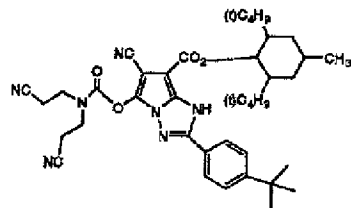
(C-7)

10



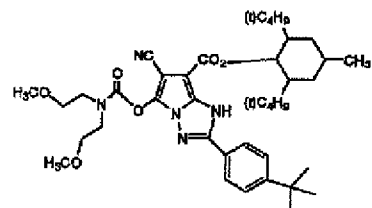
(C-8)

20



(C-9)

30

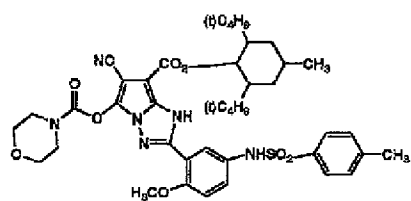


Cc1ccc(cc1)C2=NC3=C(NC(=O)C4C(C)C(C)C4C5C6=CC=CC=C6N=C7C=CC(=N7)C#N)C(=N2)N3C=CCN(C=CC)C(=O)Oc1nc(C(=O)c2cc(C)c(Cc3cc(C)cc(C)c3)cc2)c2c(Nc3ccc(C)cc3)nc(C(=O)NCC(=O)c4ccc(Cc5cc(C)cc(C)c5)cc4)c12Cc1cc(C(=O)N2C(=O)c3c(NC(=O)O4CCOCC4)c5c(NC(=O)c6ccc(Cl)c(Cl)c6)c7c3nnc75)ccc1C2Cc1ccc(cc1N(S(=O)(=O)Cc2ccc(cc2)OC(C)(C)C)C3=NC(=C(C(=O)OC4C(C)C(C)C(C)C4)C5=C(NC)C(=C5)C6=CC(=CC=C6)C7=CC=CC=C7N(C7)C8=CC=CC=C8)C(=O)OC9=CC=CC=C9)C(=O)O

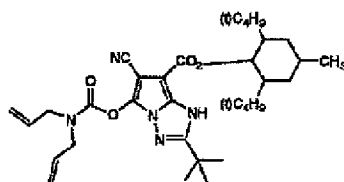
【化3 3】

79
(C-14)

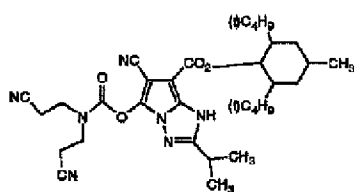
80



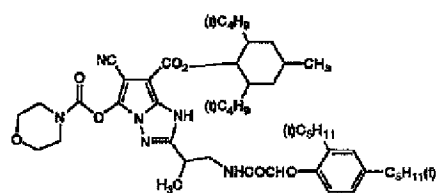
(C-15)



(C-16)

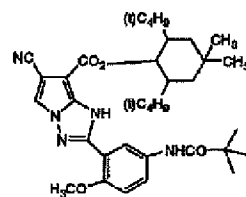


(C-17)

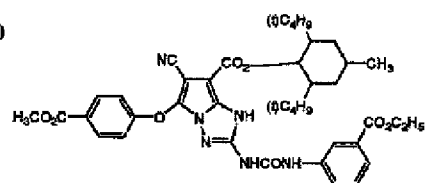


【0116】

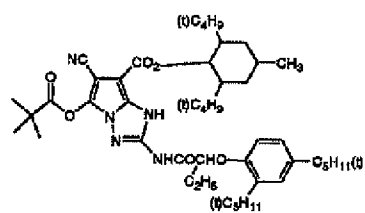
【化34】

8)
(C-18)

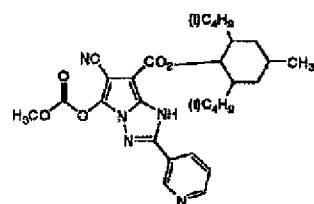
(C-19)



(C-20)



(C-21)

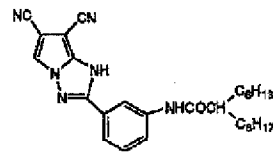


【0117】

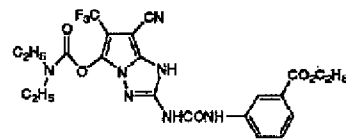
【化35】

83
(C-22)

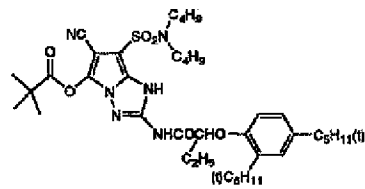
84



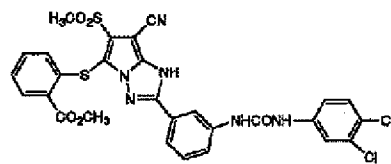
(C-23)



(C-24)



(C-25)

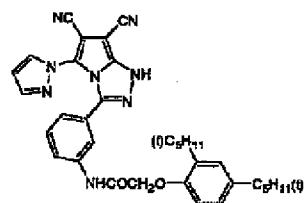


【0118】

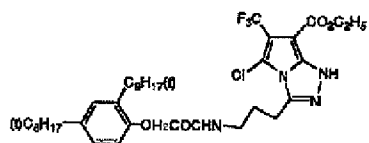
【化35】

85
(C-26)

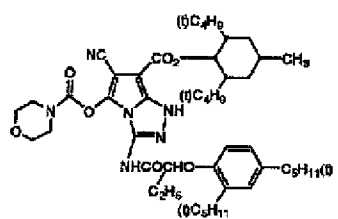
86



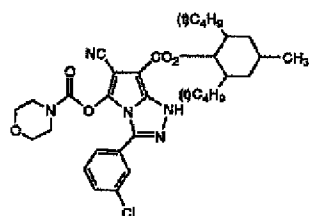
(C-27)



(C-28)

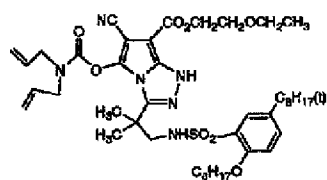


(C-29)

【0119】
【化37】

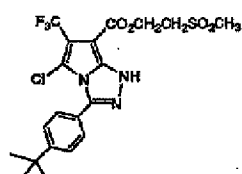
(C-30)

87

【0120】
【化38】

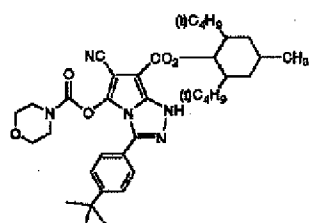
(C-31)

10



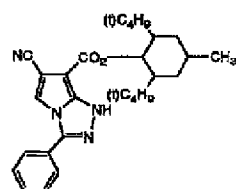
(C-32)

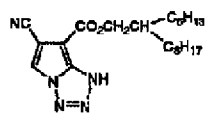
20



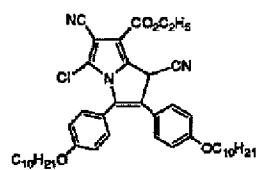
(C-33)

30

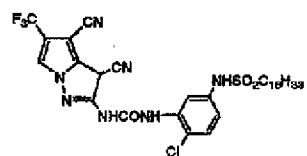




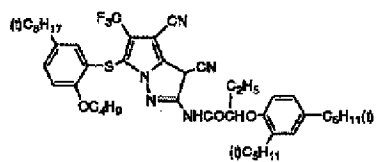
(C-35)



(C-36)



(C-37)



【0 1 2 1】
【化3 9】

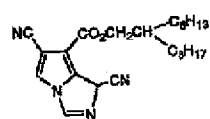
(47)

特開2003-43604

92

(C-38)

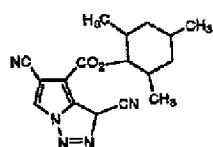
91



【0122】
【化40】

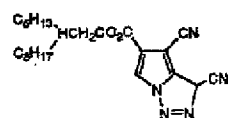
(C-39)

10



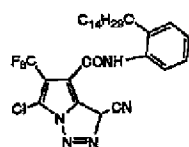
(C-40)

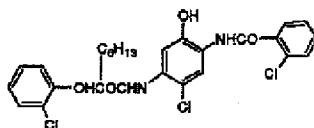
20



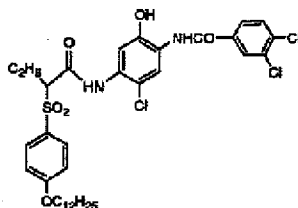
(C-41)

30

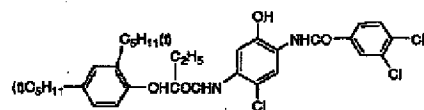


33
(C-42)

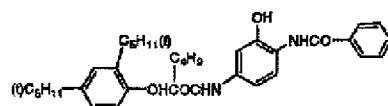
(C-43)



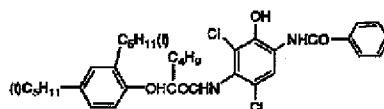
(C-44)



(C-45)

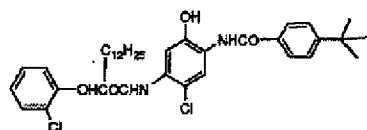


(C-46)

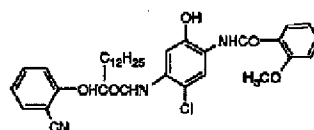


95
(C-47)

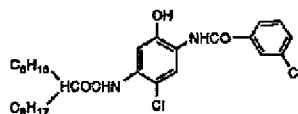
96



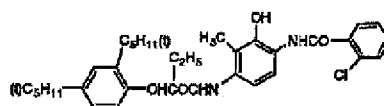
(C-48)



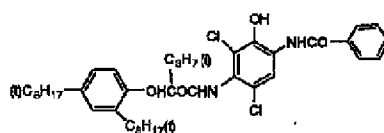
(C-49)



(C-50)



(C-51)



【0124】シアンカブラーは、通常、ハロゲン化銀乳剤層において、ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-2} ~ 1モル、好ましくは、 1×10^{-2} ~ 8×10^{-1} モルの範囲で用いることができる。また、シアン画像形成層における本発明のシアンカブラーの塗布量に対する塗布銀量は、モル量にて、3倍~10倍が好ましく、より好ましくは、4倍~9倍、最も好ましいのは、5倍~8倍である。また、本発明のシアンカブラーは、他の種類のシアンカブラーや色相調節等のために、イエローカブラーやマゼンタカブラーとも併用することもできる。本発明のカブラーを本発明のカラー感光材料に含有せしめるに 50

る公知の技術が適用できる。カブラーを高沸点有機溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、微粒子状に分散してハロゲン化銀含有層に添加するのが好ましい。この時必要に応じてハイドロキノン誘導体、紫外線吸収剤、褪色防止剤、波長調節剤、凝集防止剤、屈折率調節剤等を併用してもよい。

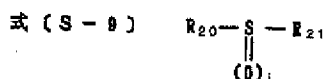
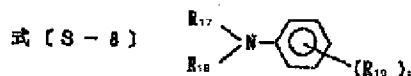
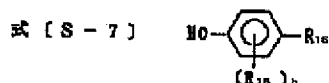
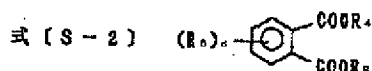
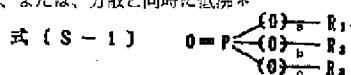
【0125】本発明の感光材料におけるイエロー、マゼンタ及びシアン画像形成層は支持体上に積層塗布されが、支持体からの順番はどのような順番でもよい。必要に応じて、アンチハレーション層、中間層、フィルター層、保護層等を配置することができる。カブラーやその他の有機化合物を感光材料に添加するのに水中油滴乳化

分散法を用いる場合は、通常、沸点150℃以上の水不溶性高沸点有機溶媒に、必要に応じて低沸点及び/又は水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散する。分散手段としては、攪拌機、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、超音波分散機を用いることができる。分散後、または、分散と同時に低沸*

* 点有機溶媒を除去する工程を入れてよい。以下に本発明に用いられる高沸点有機溶媒について説明する。本発明に用いられる高沸点有機溶媒は好ましくは、下記の式【S-1】～【S-9】により表される。

【0126】

【化42】



【0127】式【S-1】においてR₁、R₂及びR₃はそれぞれ独立に脂肪族基またはアリール基を表わす。また、a、b、cはそれぞれ独立に0または1を表わす。式【S-2】においてR₄及びR₅はそれぞれ独立に脂肪族基またはアリール基を表わし、R₆はハロゲン原子（F、Cl、Br、I以下同じ）、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表わし、dは0～3の整数を表わす。dが複数のとき、複数のR₆は同じでも異なってもよい。式【S-3】においてArはアリール基を表わし、eは1～6の整数を表わし、R₇はe個の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した

炭化水素基を表わす。式【S-4】においてR₈は脂肪族基を表わし、fは1～8の整数を表わし、R₉はf個の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表わす。

【0128】式【S-5】においてgは2～6の整数を表わし、R₁₀はg個の炭化水素基（ただしアリール基を除く）を表わし、R₁₁は脂肪族基またはアリール基を表わす。式【S-6】においてR₁₂、R₁₃及びR₁₄はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基またはアリール基を表わす。Xは-CO-または-SO₂-を表わす。R₁₂とR₁₃またはR₁₃とR₁₄は互いに結合して環を形成していてもよい。式【S-7】においてR₁₅は脂肪族基、アルコ

キシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基またはシアノ基を表わし、 R_{10} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 h は0～3の整数を表わす。 h が複数のとき、複数の R_{10} は同じでも異なってもよい。

【0129】式【S-8】において R_7 及び R_{10} はそれぞれ独立に脂肪族基またはアリール基を表わし、 R_{10} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 i は0～4の整数を表わす。 i が複数のとき、複数の R_{10} は同じでも異なってもよい。式【S-9】において R_{10} 及び R_{11} は脂肪族基またはアリール基を表わす。 j は1または2を表わす。

【0130】式【S-1】～【S-9】において R_1 ～ R_6 、 R_8 、 R_{11} ～ R_{14} が脂肪族基または脂肪族基を含む基であるとき、脂肪族基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでも置換基を有していてもよい。置換基の例として、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、エポキシ基等がある。式【S-1】～【S-9】において R_1 ～ R_6 、 R_8 、 R_{11} ～ R_{14} が環状脂肪族基、すなわちシクロアルキル基であるか、またはシクロアルキル基を含む基であるとき、シクロアルキル基は3～8員の環内に不飽和結合を含んでよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等があり、架橋基の例としてメチレン、エチレン、イソプロピリデン等がある。

【0131】式【S-1】～【S-9】において R_1 ～ R_6 、 R_8 、 R_{11} ～ R_{14} がアリール基またはアリール基を含む基であるとき、アリール基はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。式【S-3】、【S-4】、【S-5】において R_7 、 R_9 または R_{10} が炭化水素基であるとき炭化水素基は環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基等がある。次に本発明において特に好ましい高沸点有機溶媒について述べる。

【0132】式【S-1】において R_1 、 R_2 及び R_3 は総炭素原子数（以下C数と略す）1～24（好ましくは

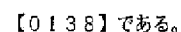
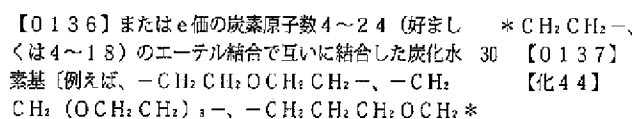
4～18）の脂肪族基（例えば n -プロピル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、 n -ドデシル、 n -オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4- t -ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）またはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、 p -ノニルフェニル、キシニル、クメニル、 p -メトキシフェニル、 p -メトキシカルボニルフェニル）である。 a 、 b 、 c はそれぞれ独立に0または1であり、好ましくは a 、 b 、 c すべて1である。

【0133】式【S-2】において R_1 及び R_2 はC数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記 R_1 について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、メンチル、ボルニル、1-メチルシクロヘキシル）またはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 R_1 について挙げたアリール基、4- t -ブチルフェニル、4- t -オクチルフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 4, -ジ- t -ブチルフェニル、2, 4, -ジ- t -ペンチルフェニル）であり、 R_3 はハロゲン原子（好ましくはCl）、C数1～18のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、 t -ブチル、 n -ドデシル）、C数1～18のアルコキシ基（例えばメトキシ、 n -ブトキシ、 n -オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ）、C数6～18のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、 p -トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4- t -ブチルフェノキシ）またはC数2～19のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、 n -ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル）またはC数6～25のアリールオキシカルボニル基であり、 d は0または1である。

【0134】式【S-3】において A_r はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4- n -ブトキシフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル）であり、 b は1～4（好ましくは1～3）の整数であり、 R_7 はe個のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基（例えば前記 R_1 について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、 $-(CH_2)_2-$ 、

【0135】

【化43】



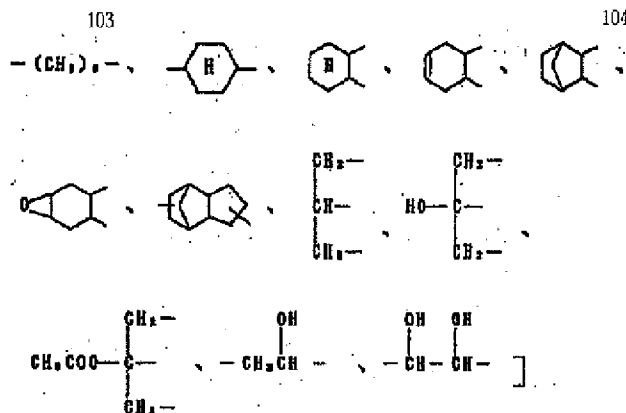
【0139】式〔S-4〕においてR₃はC数1~24 (好ましくは1~17)の脂肪族基(例えばメチル、n-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルベンチル、n-ウンデシル、ペンタデシル、8, 9-エポキシヘプタデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル)であり、R₄は「価のC数2~24 (好ましくは2~18)の炭化水素基またはc価の炭素

原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに連結した炭化水素基（例えば前記R₁について挙げた基）である。

[0140] 式〔S-5〕においてgは2~4(好ましくは2または3)であり、R₁₀はg個の炭化水素基(例えば、-CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-、

【0 1 4 1】

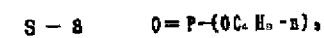
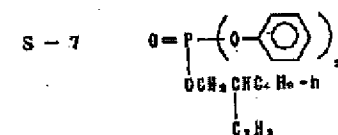
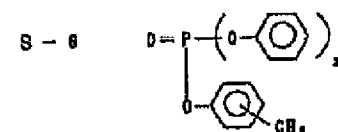
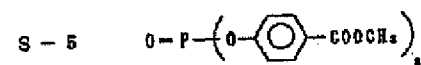
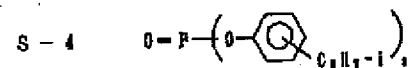
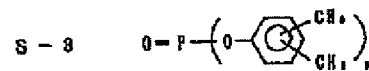
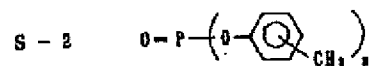
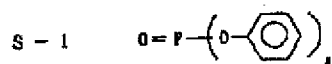
【化 4 5】



【0144】式(5-7)においてR₁₈はC数1~24(好ましくは1~18)の脂肪族基(例えばメチル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、*n*-ペンタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、C数2~24(好ましくは5~17)のアルコキシカルボニル基(例えば*n*-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシル

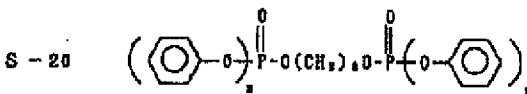
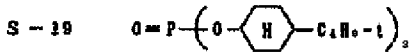
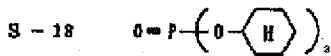
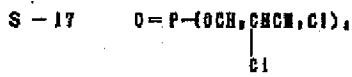
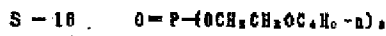
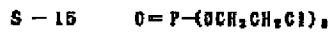
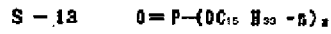
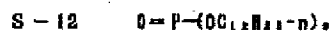
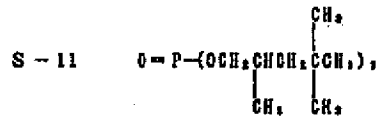
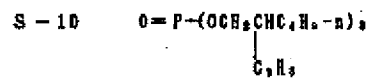
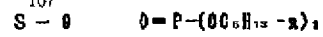
【化 1 5】

式〔S-1〕で表わされる化合物



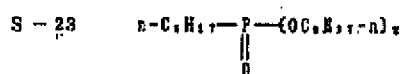
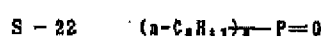
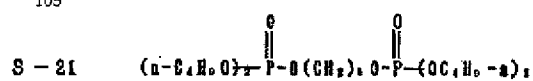
【化 4 7】

107

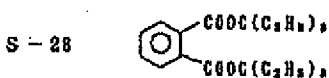
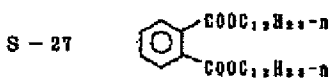
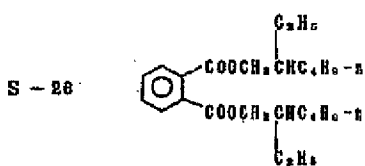
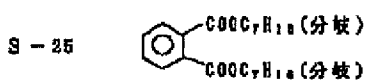
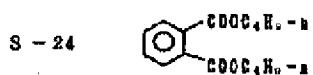


【0148】

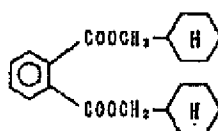
【0148】



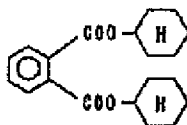
式 (S-2) で表わされる化合物



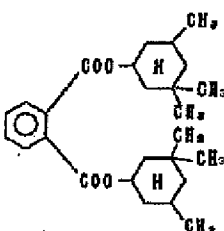
S-29



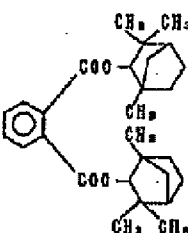
S-30



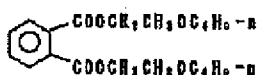
S-31



S-32



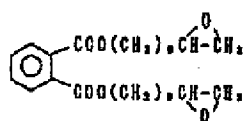
S-33



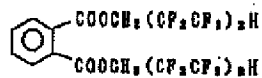
【0150】

【化50】

S-34



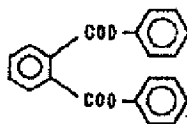
S-35



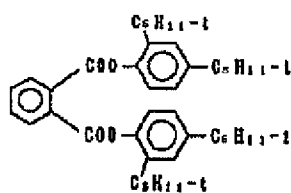
S-36



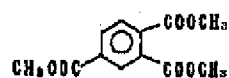
S-37



S-38



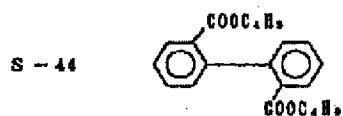
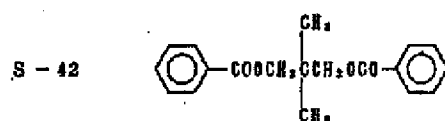
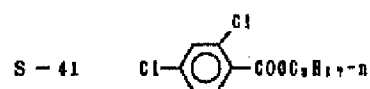
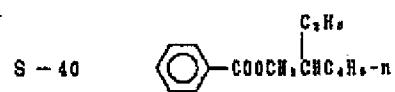
S-39



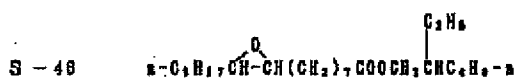
【0151】

【化51】

式 (S-8) で表わされる化合物

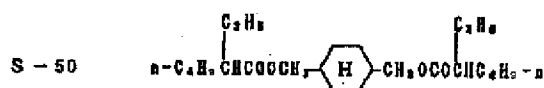
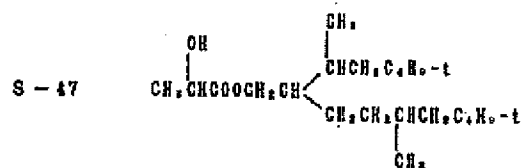


式 (S-4) で表わされる化合物

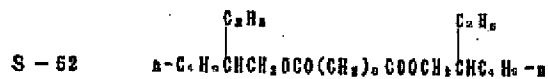


【0152】

【化52】



式〔8-5〕で表わされる化合物

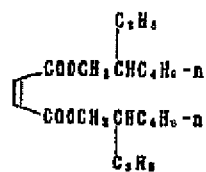


【0 1 5 3】

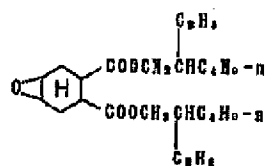
【化53】

119

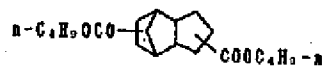
S-54



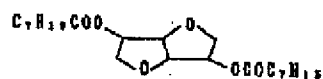
S-55



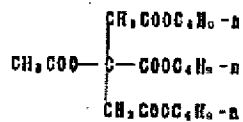
S-56



S-57



S-58



式(S-6)で表わされる化合物

S-59



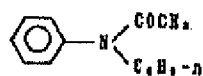
【0154】

【化54】

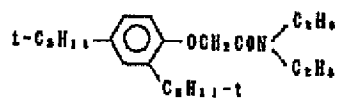
S - 60



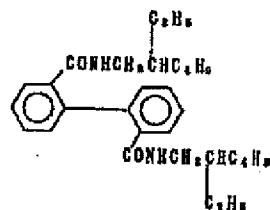
S - 61



S - 62



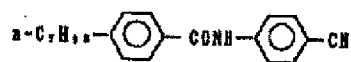
S - 63



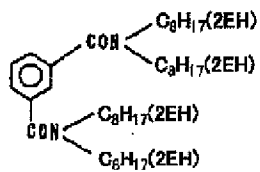
S - 64



S - 65

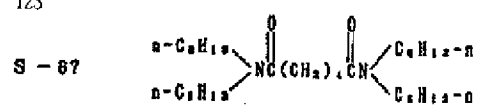


S - 66

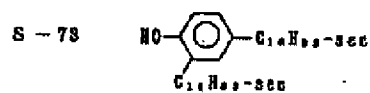
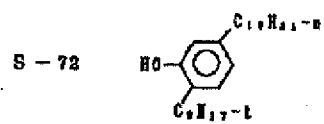
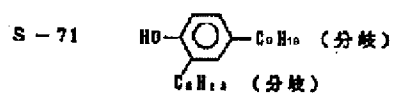
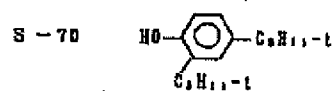


【0155】

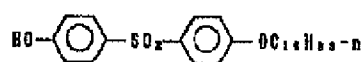
【化55】



式〔S-7〕で表わされる化合物

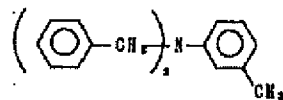


S-75

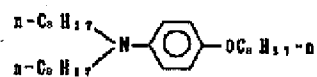


式(S-8)で表わされる化合物

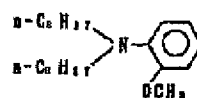
S-76



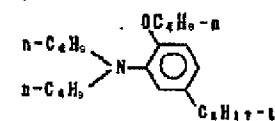
S-77



S-78

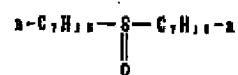


S-79

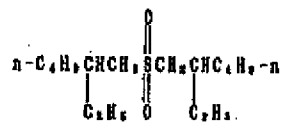


式(S-9)で表わされる化合物

S-80



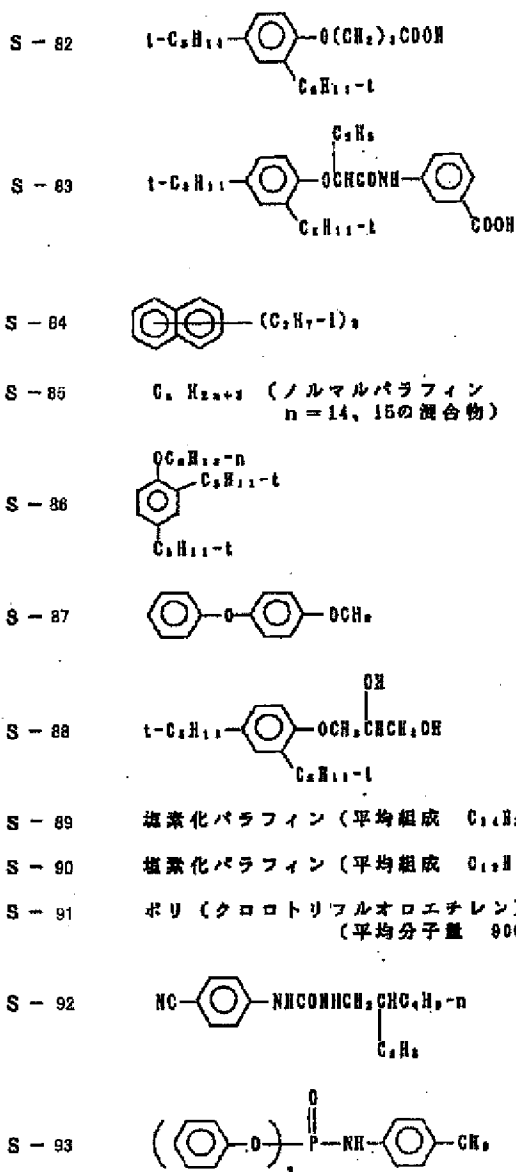
S-81



【0157】

【化57】

その他の化合物



【0158】ここで、本発明のイエロー画像形成層に用いるイエローカプラーと併用する高沸点溶媒は、式[S-1]、式[S-4]、式[S-5]で表される化合物が好ましく、最も好ましいのは、式[S-1]のR₁、R₂、R₃が脂肪族基の化合物である。また、好ましい高

沸点有機溶媒の使用量は、イエローカプラーに対し、質量で、1～4倍が好ましく、更に好ましくは、1～3倍である。本発明のマゼンタ画像形成層に用いるマゼンタカプラーと併用する高沸点溶媒は、式[S-1]、式[S-4]、式[S-5]で表される化合物が好まし

く、最も好ましいのは、式〔S-1〕の R_1 、 R_2 、 R_3 が脂肪族基の化合物である。また、好ましい高沸点有機溶媒の使用量は、マゼンタカプラーに対し、質量で、2～5倍が好ましく、更に好ましくは2.5～5倍である。

【0159】本発明のシアン画像形成層に用いるイエローカプラーと併用する高沸点溶媒は、式〔S-1〕～式〔S-5〕で表される化合物が好ましい。更に好ましいのは、式〔S-1〕と式〔S-5〕の化合物である。また、好ましい高沸点有機溶媒の使用量は、カプラーに対し、質量で、1～5倍が好ましく、更に好ましくは、2～4倍である。感光材料に用いられる写真用添加剤の分散や塗布時の表面張力調整のため用いられる界面活性剤として好ましい化合物としては、1分子中に炭素数8～30の疎水性基とスルホ基又はその塩を含有するものが挙げられる。具体的には、特開昭64-26854号に記載のA-1～A-11が挙げられる。又、アルキル基に弗素原子を置換した界面活性剤も好ましく用いられる。これらの分散液は、通常、ハロゲン化銀乳剤を含有する塗布液に添加されるが、分散後、塗布液に添加される迄の時間、及び塗布液に添加後塗布迄の時間は短い方がよく、共に10時間以内が好ましく、3時間以内、20分以内がより好ましい。

【0160】感光材料には、現像主薬酸化物と反応する化合物を感光層と感光層の間の層に添加して色濁りを防止したり、又、ハロゲン化銀乳剤層に添加してカブリ等を改良することが好ましい。このための化合物としてはハイドロキノン誘導体が好ましく、更に好ましくは2,5-ジ-*tert*-オクチルハイドロキノンのようなジアルキルハイドロキノンである。特に好ましい化合物は、特開平4-133056号に記載の一般式Iで示される化合物であり、同号13～14頁に記載の化合物II-1～II-14及び17頁に記載の化合物Iが挙げられる。

【0161】又、感光材料中に紫外線吸収剤を添加してスタチックカブリを防止したり、色素画像の耐光性を改良することが好ましい。好ましい紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール類が挙げられ、特に好ましい化合物としては特開平1-250944号に記載の一般式III-3で示される化合物、特開昭64-66646号に記載の一般式IIIで示される化合物、特開昭63-187240号に記載のUV-1L～UV-27L、特開平4-1633号に記載の一般式Iで示される化合物、特開平5-165144号記載の一般式(I)、(II)で示される化合物が挙げられる。

【0162】感光材料に油性染料や顔料を含有すると白地性が改良され好ましい。油性染料の代表的具体例は、特開平2-842号の(8)～(9)頁に記載の化

合物1～27が挙げられる。感光材料にはバインダーとしてゼラチンが好ましく使用される。特にゼラチンの着色成分を除去するためにゼラチン抽出液に過酸化水素処理を施したり、原料のオセインに対し過酸化水素処理を施したものを抽出したり、着色のない原骨から製造されたオセインを用いることで、透過率を向上したゼラチンが好ましい。ゼラチンはアルカリ処理オセインゼラチン、酸処理ゼラチン、ゼラチン誘導体、変性ゼラチンの何れでもよいが、特にアルカリ処理オセインゼラチンが好ましい。

【0163】ゼラチンの透過率は、10%溶液を作製し分光光度計にて420nmで透過率を測定した時に、70%以上であることが好ましい。ゼラチンのゼリー強度(バギー法による)は、好ましくは250以上であり、特に好ましくは270以上である。ゼラチンの総塗布バインダーに対する比率は特に制限はないが、多い比率で使用するが好ましく、具体的には少なくとも20～100%の比率で使用するが好ましい効果が得られる。

【0164】本発明の感光材料の画像形成面に含有されるゼラチン量の総和は、11g/m²未満であることが好ましい。下限に付いては特に制限はないが、一般的に、物性又は写真性能の面から3.0g/m²以上であることが好ましい。ゼラチン量は、バギー法に記載された水分の測定法で11.0%の水分を含有したゼラチンの質量に換算して求められる。

【0165】ゼラチンに代表されるバインダーの硬膜剤としては、ビニルスルホン型硬膜剤やクロロトリアジン型硬膜剤を単独又は併用して使用することが好ましい。具体的には特開昭61-249054号、同61-245153号等に記載の化合物を使用することが好ましい。又、写真性能や画像保存性に悪影響する微や細菌の繁殖を防ぐため、コロイド層中に特開平3-157646号に記載のような防腐剤及び抗菌剤を添加することが好ましい。

【0166】特に、本発明においては、反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーパされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤またはカブリ防止剤、化学増感法(増感剤)、分光増感法(分光増感剤)、シアン、マゼンタ、イエローカプラーおよびその乳化分散法、色像保存性改良剤(ステイン防止剤や褪色防止剤)、染料(着色層)、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについて、下記表1～2の特許に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0167】

【表1】

表1

要 素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～12欄19行目	第35欄43行目～46欄1行目	第5欄40行目～9欄28行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～74欄18行目	第44欄38行目～46欄29行目	第77欄48行目～80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～同欄44行目	第46欄30行目～47欄5行目	第80欄29行目～81欄6行目
保存安定剤またはカブリ防止剤	第75欄9行目～同欄18行目	第47欄20行目～同欄29行目	第81欄11行目～81欄37行目 (特に第47欄の環状化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～75欄6行目	第47欄7行目～同欄17行目	第81欄8行目～同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄18行目～76欄45行目	第47欄30行目～49欄6行目	第81欄21行目～82欄18行目
シアンカブラー	第12欄20行目～39欄49行目	第62欄50行目～63欄16行目	第88欄48行目～89欄16行目
イエローカブラー	第87欄40行目～88欄3行目	第63欄17行目～同欄30行目	第89欄17行目～同欄30行目
マゼンタカブラー	第88欄4行目～同欄18行目	第63欄3行目～64欄11行目	第91欄34行目～77欄44行目と88欄32行目～同欄46行目
カブラーの乳化分散法	第71欄3行目～72欄11行目	第61欄36行目～同欄49行目	第97欄35行目～同欄48行目

【0168】

* * 【表2】

表2

要 素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
色像保存性改良剤 (染料防止剤)	第39欄50行目～70欄9行目	第61欄50行目～62欄49行目	第87欄48行目～88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～71欄2行目		
染料 (着色層)	第77欄42行目～78欄41行目	第7欄14行目～19欄42行目と50欄3行目～51欄14行目	第9欄27行目～18欄19行目
ゼラチン層	第78欄42行目～同欄48行目	第51欄15行目～同欄20行目	第83欄13行目～同欄19行目
露光材料の層構成	第39欄11行目～同欄26行目	第44欄2行目～同欄35行目	第91欄38行目～92欄38行目
露光材料の板厚pH	第72欄12行目～同欄28行目		
走査露光	第76欄8行目～77欄41行目	第49欄7行目～50欄2行目	第92欄48行目～93欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～89欄22行目		

【0169】次に、前述したカラー写真感光材料を用いた本発明のカラー画像形成方法について説明する。本発明のカラー画像形成方法は、露光を露光時間が 10^{-3} ないし 10^{-2} 秒であり、更に該露光を同一感光層に対し少なくとも3回以上行うことを特徴とする。特に好ましくは露光時間が 10^{-3} ないし 10^{-2} 秒であり、露光時間が 10^{-3} ないし 10^{-2} 秒の場合は少なくとも8回の露光をすることが好ましい。光源としては、ガスレーザー、固体レーザー (LD)、LED (無機、有機)、スポットを絞ったXe光源など何でも良いが、特に固体レーザー、LEDが好ましい。光源は、各色素形成層の感色波長に分光されていることが必要であるが、このために適当なカラーフィルター (色素含有、または蒸着など) やLDまたはLEDの発振波長を選択して用いることが好ましい。更に、両者を組み合わせて用いても良い。光源のスポット径は特に限定はないが、光強度の半値巾で5ないし $250\mu\text{m}$ が好ましく、特に10ないし $100\mu\text{m}$ が好ましい。スポットの形状は、円形、楕円形、矩形の何れでも良い。1スポットの光量分布はガウス分布に

なっているとしても良いし、比較的強度の一定した台形になっているとしても良い。特に、光源は1つでも良いが複数個の光源を並べたアレーが好ましい。

【0170】レーザーやLED及びそれらのアレーを光源として使用した露光方法、画像形成方法に関しては、特開平10-142752号、特開平11-242315号、特開2000-147723、特開2000-246958、特開2000-354174、特開2000-206654、欧州特許EP-1048976A等に詳細に記載されており、本発明において好ましく使用することができる。

【0171】より具体的には、以下の通りである。露光光源についての好ましい態様は、特開2000-147723の段落番号0022や特開2000-206654の段落番号0053、0059～0061、0064～0067に記載されており、本発明に好ましく適用される。露光光源のドームの形態および露光光源のアレーの好ましい態様は、特開2000-147723の段落番号0022～0023や特開2000-206654

の段落番号0025~0030に記載されており、本発明に好ましく適用される。露光時の生産性を向上させるためには、感光材料をドラムに巻きつけ走査露光する方法が優れている。その好ましい光源の態様は、特開2000-246958に記載のLEDアレーであり、該LEDアレーを有する特開2000-246958に記載の画像記録装置は本発明により好ましく適用される。またドラムに巻きつける方法については、特開2000-206654の段落番号0057~0058、0062~0063に記載されており、同様に本発明に好ましく適用される。また、欧州特許EP-1048976Aに記載の方法でキャリブレーションを行い画像を安定に形成させることも好ましく、本発明に適用される。

【0172】本発明において一般に露光は走査露光にて行なわれ、光源を走査しても良いし感光材料を走査しても良い。またその両者を走査しても良い。1回の露光時間は、以下の式で定義される。

露光時間＝スポット径／光源の移動速度（または感光材料の移動速度）

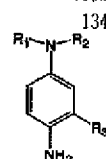
ここで、スポット径とは、走査露光に使用される光源が露光時に移動する方向のスポットの径（半値幅、単位： μm ）をいう。また光源の移動速度とは、走査露光に使用される光源が単位時間あたりに移動する速度（単位： $\mu\text{m}/\text{秒}$ ）をいう。一般に、スポット径は画素の径と同じである必要はなく、それより大きくても小さくても良い。本発明で言う露光回数とは、感光材料上の1点（画素）に対し同一感色性層に感ずる光の照射回数であり、複数回照射の場合にはその中で最大露光強度の露光に対し、 $1/5$ 以上の強度の露光回数を言う。従って、 $1/5$ 未満の露光や迷光、スポット間の重なりは、回数に含まない。更に、 $1/2$ 以上の強度を与える回数が3回以上、特に8回以上であることが好ましい。

【0173】以下に本発明に使用されるカラー現像液について説明する。本発明において発色現像液に使用される発色現像主薬は、一般式（I）によって表される化合物である。

一般式（I）

【0174】

【化58】



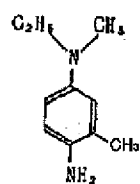
【0175】式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基を表し、 R_1 と R_2 は同じであっても、異なってもよく、また、 R_1 と R_2 が互いに結合して環を形成してもよい。 R_3 は置換基を表す。 R_1 及び R_2 の置換または無置換のアルキル基は炭素数1~15が好ましく、より好ましくは炭素数1~10であり、最も好ましくは炭素数1~6であり、無置換アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ペンタデシルが挙げられる。置換アルキル基の置換基としては、一般式（M-1）における R_n の置換基が挙げられる。本発明に好ましく用いられるのは、 R_1 、 R_2 のうちの一方が水溶性基を有するものである。

【0176】水溶性基の具体例としては、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-$ 、 $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ （ここで、 m 及び n はそれぞれ0以上の整数を表す。）、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基等が好ましいものとして挙げられる。 R_3 の置換基としては、一般式（M-1）における R_n の置換基が挙げられる。 R_3 のうち、好ましい基は置換又は無置換アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは置換又は無置換アルキル基、最も好ましくは無置換アルキル基である。 R_3 の置換基のうち、部分構造に炭素原子を有する基は炭素数の総和が1~15が好ましく、より好ましくは、1~10、更に好ましくは、1~6、最も好ましくは1~3である。 R_1 の置換基として最も好ましいのはメチル基である。以下に一般式（I）で表される発色現像主薬の具体的例示化合物を示す。

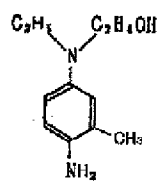
【0177】

【化59】

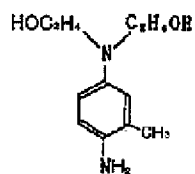
(I-1)

• H₂SO₄ • H₂O

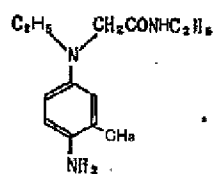
(I-2)

• H₂SO₄

(I-3)

• H₂SO₄

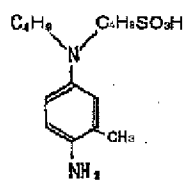
(I-4)

• 2 CH₃-C₆H₄-SO₃H

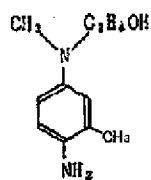
【0178】

【化60】

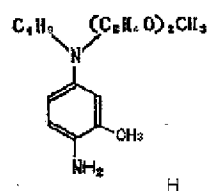
(1-5)

• H_2SO_4

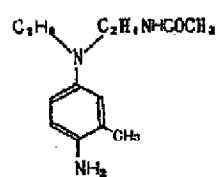
(1-6)

• $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$

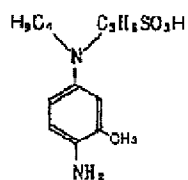
(1-7)

• H_2SO_4

(1-8)

• $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$

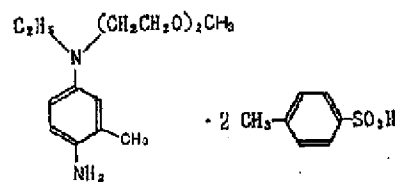
(1-9)

• $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$

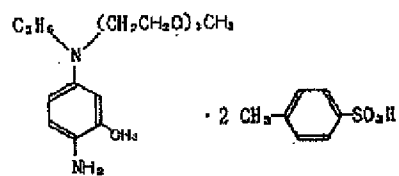
【0179】

【化61】

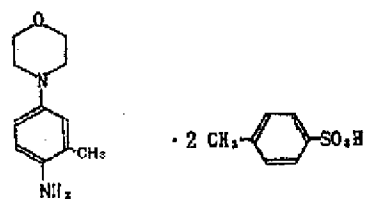
(I - 10)



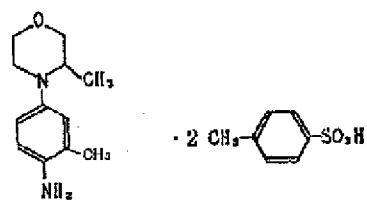
(I - 11)



(I - 12)



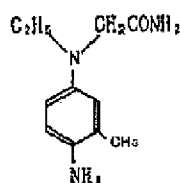
(I - 13)



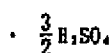
【0180】

【化62】

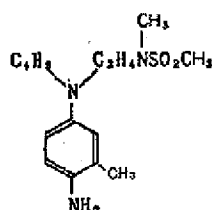
(I-14)



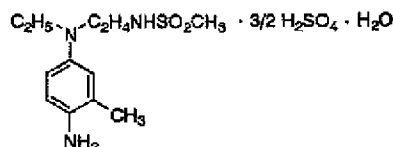
142



(I-15)



(I-16)



【0181】これらの中でも本発明に用いて特に好ましいのは(I-16)である。本発明に用いられる一般式(I)で表される化合物は、J. Am. Chem. Soc. (ジャーナル オブ アメリカ ケミカル ソサイエティ) 73巻3100頁に記載されている方法に従って合成することができる。

【0182】現像液中の全現像主薬のうち一般式(I)で表される化合物の含有率は、好ましくは55モル%以上であるが、更に好ましくは70モル%以上であり、より好ましくは80モル%以上であり、最も好ましくは90モル%以上である。一般式(I)で表される化合物の発色現像液への添加量は発色現像液1リットル当たり 0.5×10^{-2} モル以上であることが好ましく、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ モルの範囲であり、より好ましくは $1.5 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲である。

【0183】本発明の感光材料の処理に適用される発色現像液には、前記第一級芳香族アミノ系発色現像剤に加えて、既知の現像液成分化合物を添加することができる。例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ剤、アルカリ金属重硫酸塩、アルカリ金属チオ硫酸塩、アルカリ金属ハロゲン化物、ベンジルアルコール、水軟化剤及び潤滑剤などを

任意に含有することもできる。

【0184】発色現像液のpH値は、通常7以上であり、最も一般的には約10～約13である。発色現像温度は通常15℃以上であり、一般的には20℃～50℃の範囲である。迅速処理のためには30℃以上で行うことが好ましい。また、発色現像時間は一般的には20秒～180秒の範囲で行われるのが好ましく、より好ましくは30秒～150秒である。本発明の感光材料は、親水性コロイド層中にこれらの発色現像主薬を発色現像主薬そのものとして或いはそのプレカーサーとして含有し、アルカリ性の活性化浴により処理することもできる。

【0185】また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は、上記に例示した塩以外に、硫酸塩、塩酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等の塩でもよく、塩を形成してなくても良い。

【0186】また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩であってもよい。該芳香族第一級アミン現像主薬の使用量は現像液1リットル当たり好ましくは約0.1g～約20g、更に好ましくは約0.5g～約10gの濃度である。本発明に使用されるカラー現像液は、好ましくはpH9～12、より好ましくは9～11.0であり、

そのカラー現像液には、その他に既知の現像液成分の化合物を含ませることができる。上記pHを保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、*o*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、*o*-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。該緩衝剤のカラー現像液への添加量は、0.1モル/リットル以上であることが好ましく、特に0.1モル/リットル〜0.4モル/リットルであることが特に好ましい。その他、カラー現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤として、あるいはカラー現像液の安定性向上のために、各種キレート剤を用いることができる。

【0187】以下に具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

- ・ニトリロ三酢酸
- ・ジエチレントリアミン五酢酸
- ・エチレンジアミン四酢酸
- ・トリエチレントトラミン六酢酸
- ・N, N, N'-トリメチレンホスホン酸
- ・エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸
- ・1, 3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸
- ・トランスシクロヘキサジエン四酢酸
- ・ニトリロ三プロピオン酸
- ・1, 2-ジアミノプロパン四酢酸
- ・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸
- ・グリコールエーテルジアミン四酢酸
- ・ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸
- ・エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸
- ・2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸
- ・1-ヒドロキシエチルピリジン-1, 1-ジホスホン酸
- ・N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸

これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。これらのキレート剤の添加量はカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに充分な量であれば良い。例えば1リットル当たり0.1g〜10g程度である。カラー現像液には、必要により任意の現像促進剤を添加することができる。

【0188】現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許

第3, 813, 247号等に表されるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号及び同50-15554号に表わされる p -フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号及び同52-43429号、等に表わされる4級アンモニウム塩類、米国特許第2, 610, 122号及び同4, 119, 462号記載の p -アミノフェノール類、米国特許第2, 494, 903号、同3, 128, 182号、同4, 230, 796号、同3, 253, 919号、特公昭41-11431号、米国特許第2, 482, 546号、同2, 596, 926号及び同3, 582, 346号等に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3, 128, 183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3, 532, 501号等に表わされるポリアルキレンオキシド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。本発明においては、必要に応じて、任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、塩化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化合物及び有機カブリ防止剤が使用できる、有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例として挙げるることができる。本発明に使用されるカラー現像液には、蛍光増白剤を含有するのが好ましい。蛍光増白剤としては、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジスルホスチルベン系化合物が好ましい。添加量は0〜5g/リットル、好ましくは0.1〜4g/リットルである。

【0189】又、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールホスホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。本発明のカラー現像液の処理温度は20〜50℃、好ましくは30〜40℃である。処理時間は20秒〜5分、好ましくは30秒〜2分である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1m²当たり20〜600ml、好ましくは50〜300mlである。更に好ましくは100ml〜200mlである。次に本発明に用いられる漂白定着液を説明する。本発明に用いられる漂白定着液において用いられる漂白剤としては、いかなる漂白剤も用いることができるが、特に鉄(III)の有機錯塩（例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などのアミノポリカルボン酸類、アミノポリホスホン酸、ホスホノカ

ルボン酸および有機ホスホン酸などの錯塩)もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸;過硫酸塩;過酸化水素などが好ましい。これらのうち、鉄(III)の有機錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から特に好ましい。鉄(III)の有機錯塩を形成するために有用なアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、もしくは有機ホスホン酸またはそれらの塩を列挙すると、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などを挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、リチウム又はアンモニウム塩のいずれでもよい。これらの化合物の中で、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸の鉄(III)錯塩が漂白力が高いことから好ましい。

【0190】これらの第2鉄イオン錯塩は錯塩の形で使用してもよい、第2鉄塩、例えば硫酸第2鉄、塩化第2鉄、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウム、炭酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸などのキレート剤を用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤を第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いてもよい。鉄錯体のなかでもアミノポリカルボン酸鉄錯体が好ましく、その添加量は0.01~1.0モル/リットル好ましくは0.05~0.50モル/リットルである。

【0191】漂白定着液には、本発明のハロゲン化物イオンの他に漂白促進剤として種々の化合物を併せて用いることができる。例えば、米国特許第3,893,858号明細書、ドイツ特許第1,290,812号明細書、特開昭53-95630号公報、リサーチ・ディスクローチャー第17129号(1978年7月号)に記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物や、特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許3,706,561号等に記載のチオ尿素系化合物、漂白力が優れる点で好ましい。その他、本発明に用いられる漂白定着液には、必要に応じて硼酸、硼砂、メタ硼酸ナトリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、亜硫酸、硫酸、硫酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、酒石酸のどのpH緩衝能を有する1種類以上の無機酸、有機酸およびこれらのアルカリ金属またはアンモニウム塩または、硝酸アンモニウム、グアニジンなどの腐蝕防止剤などを添加することができる。

【0192】本発明に係わる漂白定着液に使用される定着剤は、公知の定着剤、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩;チオシアン酸ナ

トリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩;エチレンビスチオグリコール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。また、特開昭55-155354号に記載された定着剤と多量の活化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。1リットルあたりの定着剤の量は、0.3~2モルが好ましく、更に好ましくは0.5~1.0モルの範囲である。漂白定着液のpH領域は、3~10が好ましく、更に5~9が特に好ましい。又、漂白定着液には、その他各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤、ポリビニルピロリドン、メタノール等の有機溶媒を含有させることができる。本発明に於ける漂白定着液は、保恒剤として亜硫酸塩(例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、など)、重亜硫酸塩(例えば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、など)、メタ重亜硫酸塩(例えば、メタ重亜硫酸カリウム、メチ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、など)等の亜硫酸イオン放出化合物を含有する。これらの化合物は亜硫酸イオンに換算して約0.02~0.50モル/リットル含有させることが好ましく、更に好ましくは0.04~0.40モル/リットルである。保恒剤としては、亜硫酸塩の添加が一般的であるが、その他、アスコルビン酸や、カルボニル重亜硫酸付加物、あるいは、カルボニル化合物等を添加してもよい。更には緩衝剤、蛍光増白剤、キレート剤、消泡剤、防カビ剤等に必要に応じて添加してもよい。

【0193】本発明における脱銀工程の処理時間は短い方が本発明の効果が顕著であり、脱銀工程時間が2分以下、より好ましくは1分以下である。本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料は、漂白定着等の脱銀処理後、水洗及び/又は安定化処理をするのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカプラー等使用素材による)や用途、水洗水温、水洗タンクの数(段数)、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレビジョン・エンジニアズ(Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers)第64巻、p.248~253(1955年5月号)に記載の方法で求めることができる。通常多段向流方式における段数は2~6が好ましく、特に2~4が好ましい。

【0194】多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に

減少でき、例えば感光材料1 m^2 当たり1リットル以下、好ましくは0.5リットル以下が可能であり、本発明の効果が顕著であるが、タンク内での水の滞留時間増加によりバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、この様な問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を、極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソシアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号に記載のベンゾトリアゾール、銅イオンその他塩口博著「防菌防霉剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。更に、水洗水には、水切り剤として界面活性剤や、軟水軟化剤としてEDTAに代表されるキレート剤を用いることができる。

【0195】以上の水洗工程に続くか、又は水洗工程を経ずは直接安定液で処理することも出来る。安定液には、画像安定化機能を有する化合物が添加され、例えばホルマリンに代表されるアルデヒド化合物や、色葉安定化に適した膜pHに調整するための緩衝剤や、アンモニウム化合物が挙げられる。又、液中でのバクテリアの繁殖防止や処理後の感光材料に防霉性を付与するため、前記した各種殺菌剤や防霉剤を用いることができる。更に、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤を加えることもできる。本発明の感光材料の処理において、安定化が水洗工程を経ることなく直接行われる場合、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号、等に記載の公知の方法をすべて用いることができる。

【0196】その他、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸等のキレート剤、マグネシウムやビスマス化合物を用いることも好ましい態様である。また安定液も水洗水と同様に多段向流方式とすることによって水流を大巾に(1リットル以下、より好ましくは0.5リットル以下)減少することができる。水洗水もしくは安定液の補充は連続的でも間欠的でもよい。後者の場合は処理量に応じて、もしくは一定時間毎に行なわれる。本発明の水洗工程又は安定化工程のpHは4~10であり、好ましくは5~8である。温度は感光材料の用途・特性等で種々設定し得るが、一般には15~45℃、好ましくは20~40℃である。時間は任意に設定できるが短かいほうが本発明の効果がより顕著であり、好ましくは30秒~2分、更に好ましくは30秒~1分30秒である。補充量は少ないほうがランニングコスト、排出量減、取扱性等の観点で好ましく、又、本発明の効果も大きい。

【0197】具体的な補充量は、感光材料、単位面積あ

たり前浴からの持込み量の0.5~50倍、好ましくは3倍~40倍である。水洗及び/又は安定化工程に用いた液は、更に前工程に用いることもできる。この例として多段向流方式によって削減した水洗水のオーバーフローを、その前浴の漂白定着浴に流入させ、漂白定着浴には濃縮液を補充して、廃液量を減らすことが挙げられる。本発明においては、漂白定着工程と水洗もしくは安定化工程の合計時間が3分以下であることが好ましい。

【0198】また、本発明においては、特に、漂白定着液に、臭化物イオンまたは沃化物イオンを含有することが、現像液から漂白定着液に入る時に生じる画像ムラを防止し、品質のよい網点画像が得られる点で非常に優れている。臭化物イオンの好ましい添加量は、1リットル当たり、 1×10^{-2} ~2モル、沃化物イオンの好ましい添加量は 5×10^{-4} ~ 5×10^{-2} モルである。特に好ましいのは、臭化物イオンを1/10~1モルである。

【0199】本発明において処理の線速度が速いと短時間あたりの処理が増え生産性が向上する一方で処理機が大型化する、線速度が遅いと処理機を小型化できるが生産性が低い。したがって、本発明において処理の線速度は毎秒1cmから90cmであることが好ましい、更に好ましくは毎秒3cmから20cm最も好ましくは毎秒5cmから10cmである。本発明の感光材料はカラーブルーの作成に好ましく用いられる。このため、次に、本発明の感光材料が好ましく適用されるカラーブルー作成装置および全体のシステムについて説明する。本発明の好ましく使用される、印刷用デジタル画像データに基づく校正用のカラーブルーを作成するためのカラーブルー作成装置は、該印刷用デジタル画像データを、適用される印刷版の印刷条件プロファイルに基づき、かつ印刷系デバイスに依存しないデジタル画像データに変換すると共に、このデジタル画像データを、カラーブルーとして適用される感光材料の露光条件プロファイルに基づき、かつ露光系デバイスに依存する露光用デジタル画像データに変換する色変換手段と、前記色変換手段で変換した露光用デジタル画像データを、網点画像データに変換するデータ変換手段と、前記データ変換手段によって生成された網点画像データに基づいて、前記感光材料を露光する露光手段と、前記露光手段によって露光された感光材料を所定の処理液に浸漬して現像処理する現像手段と、を有している。従って、露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータに変換された面積変調用デジタル画像データは、好ましくは上記のような色変換手段と網点データ変換手段によって作成される。

【0200】ここで、上記カラーブルー作成装置が使用されるシステム全体について、好ましい例を挙げて説明する。基本的には、一般にイーサネット（登録商標）等の通信インターフェースを介して接続される電子集版装置とカラーブルー作成装置とから構成されている。該電子集版装置は、電子集版装置本体としてのワークス

ーション（以下W/Sと称す）を含み、このW/Sには、画像入力装置として機能するカラースキャナと接続されている。なお、このW/Sからは、適用される印刷のためのユニットに則した形の端末が接続されている。例えば、フィルム原版を必要とする場合には、フィルムプリンタが接続され、直接印刷版（P/S版）に画像を記録する場合には、P/S版プリンタが接続される。カラーブルーフ作成装置は、主にビットマップ展開装置及び色変換装置として機能するホストコンピュータ（色変換部）と、校正用画像出力装置（印刷ブルーファ）として機能する露光装置及び現像装置とから構成されている。W/Sとホストコンピュータとは、それぞれ、表示装置であるディスプレイ、CPU・メモリ等を有する本体部及び入力装置であるキーボードおよびマウスを備えている。W/Sに接続されているカラースキャナは、文字や写真の挿入される範囲である野が書き込まれた図示しない版下台紙上の原稿画像を読み取ると共に、他の原稿画像から絵柄、文字、図形等のカラー画像を読取、4色（CMYK）色分解後の画像データをW/Sに送る。

【0201】W/Sは、カラースキャナにより読み込んだ版下台紙画像をディスプレイ上に表示させる。ユーザは、この版下台紙画像上に、キーボード、マウスを利用して前記画像データに基づく画像を電子的に集版し、1ページ分の電子集版画像、所謂面付けパターンを作成する。面付けパターンを表すデータが印刷用の端末に供給される。その後、印刷版が輪転機に装着され、インクが塗布されてカラー印刷物が完成する。

【0202】ここで、印刷の前にカラー印刷物の仕上がりを確認するべく、カラーブルーファとしての露光装置並びに現像装置が用いられる。W/Sを用いて編集、集版された画像は、好ましくは位置情報、色情報（濃度情報を含む）等を含む1ページ分の画像情報を記述する記述言語データ（記述言語による画像データ）であるPDL（Page Description Language）データとしてホストコンピュータに供給される。ホストコンピュータは、PDLデータをビットマップ展開した後、色変換処理等を行い、色変換処理等が行われた画像データを露光装置に供給する。露光装置は、供給された画像データに基づき、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料に画像を露光し、次いでこのカラー写真感光材料を現像装置へ送り込み、湿式現像処理が行われる。

【0203】W/Sから供給されたPDLデータは、全体制御部の制御下にネットワークインタフェースカード（NIC）を通じてラスタライズプロセッサ（RIP）に供給される。RIPは、PDLデータを解読してビットマップ展開し、各走査画像データであるCMYK各画像データ（デバイス依存の入力画像データ）に展開する。このCMYK各画像データは、一ドット、大容量記憶装置であるハードディスクに記憶され、あるいは色変換用の四次元LUT（ルックアップテーブル）が設

定される色変換部に直接的に供給される。色変換部により前記四次元LUTと補間計算処理変換され、網点変換部において網点画像データに変換されたカラーブルーフ用画像データは、出力ドライバ、SCSIインターフェースを通じて露光装置に供給される。露光装置は、マガジンに収容されたカラー写真感光材料をその周面に保持可能なドラムと、このドラムに対してカラー写真感光材料を供給及び排出する供給手段及び排出手段と、ドラム上のカラー写真感光材料に対してカラー画像を記録する露光ユニットと、上記各部を制御すると共に画像データを処理するための制御手段とから構成されているのが好ましい。

【0204】ここで、露光装置の制御手段は以下の機能を有している。すなわち、露光装置に供給された走査用画像データは、SCSIインターフェースを介して例えばA3ワイド1枚分の画像データを格納することが可能なフレームメモリに格納される。このフレームメモリに格納された走査用画像データは、YMCK→RGB変換部により、YMCK2値データからRGB2値データに変換され、D/A変換器を介して発光ダイオード（LED）又はレーザーのドライバに供給される。このドライバの出力信号により、露光ユニットを構成する光源である発光ダイオード又はレーザーが駆動され、これらの出力記録光（マゼンタ、シアン及び黄色に係わる記録光）が、露光ユニットを構成する光学系を介して記録ビームとされ、ドラムに巻き付けられたカラー写真感光材料上に照射される。このとき、ドラムを回転させる（主走査）と共に露光ユニットをドラムの軸線方向（副走査方向）に沿って移動させることによって、記録ビームによりカラー写真感光材料が二次元的に走査されてカラー写真感光材料に対して画像露光が行われる。

【0205】本発明においてカラーブルーフを作成する際に好ましく採用される、デジタル画像データから露光用画像データへの変換および露光処理方法については、特開2000-354174、特開2000-147723に記載のものをそのまま用いることができる。より具体的には、特開2000-354174に記載の図1のカラーブルーフ作成装置であり、該図1を含め、図1～図4、並びに段落番号0011～0021、段落番号0022の最初の1文、および段落番号0034～0057の記載部分は本発明の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0206】

【実施例】次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例1

青感光性乳剤（BEM-3）の調製

石灰処理ゼラチンの5.8%水溶液1000mlに塩化ナトリウム4.8gを加え、N、N-ジメチルイミダゾリジーン-2-チオン（1%）水溶液を1.2ml添加し

溶液Iを調製した。この溶液Iに硝酸銀を1.80モル含む水溶液(溶液II)と塩化ナトリウム1.81モル含む水溶液(溶液III)とを激しく攪拌しながら55℃で添加混合した。添加終了後、50℃に降温し、引き続き硝酸銀を0.50モル含む水溶液(溶液IV)と塩化ナトリウム0.51モルと 1.00×10^{-4} モルのフェロシアン化カリウムおよび 1.8×10^{-8} のヘキサクロロロジウム(II)酸アンモニウムを含む水溶液(溶液V)とを激しく攪拌しながら50℃で添加混合した。50℃で5分間保った後降温し、脱塩および水洗を2回施した。さらに石灰処理ゼラチン170gを加え、pHを5.1、pAgを5.2にそれぞれ調整し、60℃にて本発明の化合物X-16を 4×10^{-5} モル添加した後、青感光性増感色素A及びCをハロゲン化銀1モル当たり、それぞれ 1.25×10^{-4} モル、また、増感色素Bをハロゲン化銀1モル当たり 4.1×10^{-4} モル添加した。さらに増感化銀微粒子(CI:Brが4:6、平均粒子サイズが0.05 μ m微粒子の銀量1モル当たり 2×10^{-4} モルのヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウムを含む)をハロゲン化銀1モル当たり 4×10^{-3} モル添加した後にチオシアン酸カリウム水溶液と塩化金酸カリウム水溶液を添加し、トリエチルチオ尿素を加えて最適に金硫黄増感を施した。こうして得られた青感光性塩化銀乳剤をBEM-3とした。乳剤BEM-3のハロゲン化銀は粒子辺長の平均値が0.6 μ m、粒子サイズ分布の変動係数が0.10の立方体粒子であった。

【0207】ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体(100 μ m)表側にコロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、更に、種々の写真構成層を塗布して、以下に示す層構成の試料Aを作製した。各写真構成層用の塗布液の調製は、以下のように行った。

【0208】第三層塗布液の調製

イエローカブラー(ExY-1)600g、シアンカブラー(ExC-2)2g、混色防止剤(Cpd-4)20g、色像安定化剤(Cpd-11)40g、色像安定化剤(Cpd-12)40gを高沸点有機溶媒(Solv-3)300g、高沸点有機溶媒(Solv-4)600g、高沸点有機溶媒(Solv-5)300g及び酢酸エチル700mlに溶解し、この液を界面活性剤

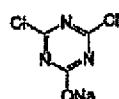
(W-3)80gにて、20%ゼラチン5000gに乳分化分散後、更に水を加え、全量を12000gとした乳分化分散物Aを調製した。一方、塩化銀乳剤A(立方体、平均粒子サイズ0.60 μ m、粒子サイズ分布の変動係数が0.10であり臭化銀0.3モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)を調製した。この乳剤には増感色素A及びCをハロゲン化銀1モル当たり、それぞれ 0.50×10^{-4} モル、また、増感色素Bをハロゲン化銀1モル当たり 4.1×10^{-4} モル添加されている。なお、この乳剤の化学熟成は、硫黄増感剤と金増感剤を添加して行われた。前記乳分化分散剤Aと前記塩化銀乳剤Aとを混合し、後記組成となるように第三層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀量換算塗布量を示す。

【0209】—第一層、第二層および第四層～第八層の塗布液の調製—第一層、第二層、第四層～第七層の塗布液も第三層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬膜剤としては、下記式に示すH-1、H-2及びH-3を用いた。Ab-1、Ab-2、Ab-3及びAb-4をそれぞれ全量が15.0mg/m²、60.0mg/m²、5.0mg/m²及び10.0mg/m²となるように添加した。

【0210】

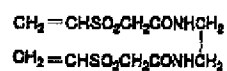
【化63】

153
(H-1) 阻感剤



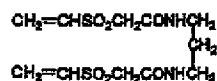
(ゼラチン当たり 0.8質量%使用)

(H-2) 阻感剤



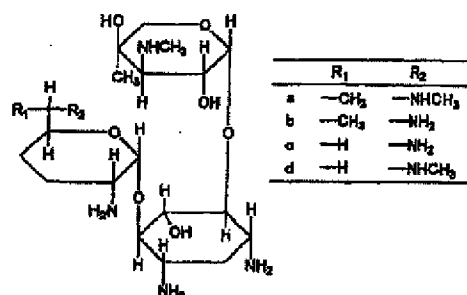
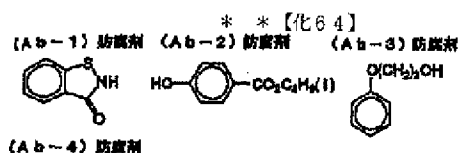
(ゼラチン当たり 1.2質量%使用)

(H-3) 阻感剤



(ゼラチン当たり 0.4質量%使用)

【0211】



a, b, c, dの1:1:1:1混合物(モル比)

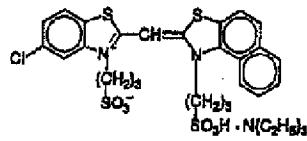
【0212】各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤は、以下に示した分光増感色素の記載量をそれぞれ用いた。

【0213】

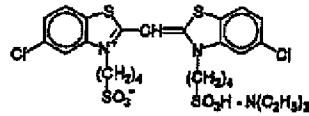
【化65】

155

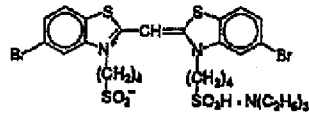
(増感色素A)



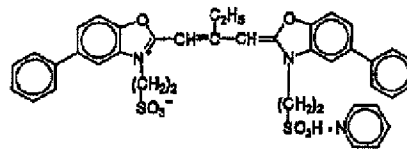
(増感色素B)



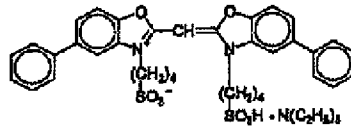
(増感色素C)



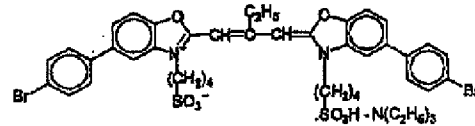
(増感色素D)



(増感色素E)



(増感色素F)



【0218】増感色素Dをハロゲン化銀1モル当たり、 40×10^{-4} モル、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当たり 7.0×10^{-5} モル、増感色素Fを 2.8×10^{-4} モル添加した。

c) 赤感性乳剤層

【0219】

【化67】

156

*【0214】a) 青感性乳剤層

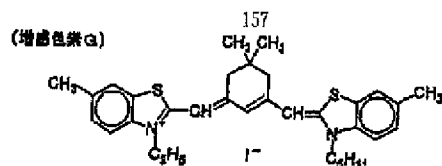
【0215】増感色素A及びCをハロゲン化銀1モル当たり、それぞれ 0.50×10^{-4} モル、また、増感色素Bをハロゲン化銀1モル当たり 4.1×10^{-4} モル添加されている。なお、この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤を添加した。

【0216】b) 緑感性乳剤層

【0217】

【化66】

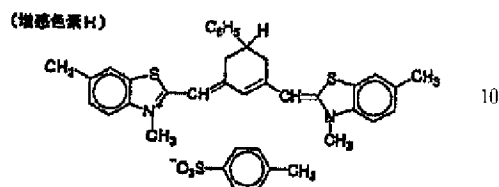
10



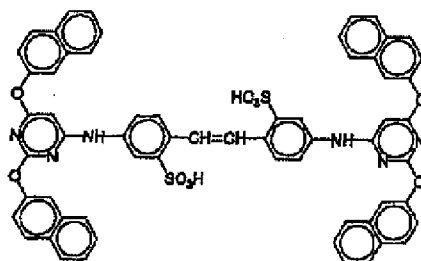
*【0220】増感色素G及びHをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、 1.1×10^{-4} モル添加した。更に、以下の化合物Iを、赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり、 3.0×10^{-3} モル添加した。

【0221】

【化68】



(化合物I)



【0222】青感性乳剤層、緑感性乳剤及び赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり、 3.3×10^{-4} 、 1.0×10^{-3} 、 5.9×10^{-4} モル添加した。また、更に、第一層、第四層、第六層に各々 3.0 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 ずつ追添加した。

【0223】また、青感性乳剤層及び緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} 、 2×10^{-4} モル添加した。

※

※【0224】第四層及び第六層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 4.4 mg/m^2 、 3.9 mg/m^2 、ずつ添加した。

【0225】(層構成)以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m^2)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレンラミネート紙[第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO₂含有率15質量%)を含む]

【0226】

第一層 (アンチハレーション層)

黒色コロイド銀	0.11
ゼラチン	1.00
混色防止剤 (Cpd-1)	0.047
色像安定剤 (Cpd-2)	0.003
色像安定剤 (Cpd-3)	0.030
混色防止剤 (Cpd-4)	0.003
高沸点有機溶媒 (Solv-1)	0.044
高沸点有機溶媒 (Solv-2)	0.074

【0227】

第二層 (中間層)

ゼラチン	1.40
イラジエーション防止染料(A-I)	0.007
イラジエーション防止染料(A-II)	0.004

第三層 (清感性乳剤層)

塩化銀乳剤 A

(立方体、平均粒子サイズ $0.60 \mu\text{m}$ 、粒子サイズ分布の変動係数が 0.10 であり臭化銀 0.3 モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)

	0.34
ゼラチン	1.24
イエローカブラー (ExY-1)	0.35
シアンカブラー (ExC-2)	0.001
高沸点有機溶媒 (Solv-3)	0.17
高沸点有機溶媒 (Solv-4)	0.35
高沸点有機溶媒 (Solv-5)	0.17
混色防止剤 (Cpd-4)	0.01
色像安定剤 (Cpd-11)	0.02
色像安定剤 (Cpd-12)	0.02

【0228】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	1.04
混色防止剤 (Cpd-1)	0.13
色像安定剤 (Cpd-2)	0.008
色像安定剤 (Cpd-3)	0.10
混色安定剤 (Cpd-4)	0.009
高沸点有機溶媒 (Solv-1)	0.14
高沸点有機溶媒 (Solv-2)	0.22
イラジエーション防止染料 (A-III)	0.002
イラジエーション防止染料 (A-IV)	0.007

【0229】

第五層 (緑感性乳剤層)

塩化銀乳剤 C

(立方体、平均粒子サイズ $0.39 \mu\text{m}$ 、粒子サイズ分布の変動係数をそれぞれ 0.08 。各サイズ乳剤とも臭化銀 0.7 モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)

	0.28
ゼラチン	1.24
マゼンタカブラー (ExM-1)	0.12
イエローカブラー (ExY-2)	0.06
高沸点有機溶媒 (Solv-3)	0.39
混色防止剤 (Cpd-1)	0.02
色像安定剤 (Cpd-9)	0.014
色像安定剤 (Cpd-10)	0.024
色像安定剤 (Cpd-8)	0.04
色像安定剤 (Cpd-11)	0.005
混色防止剤 (Cpd-4)	0.02
色像安定剤 (Cpd-3)	0.047
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.009
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.009
紫外線吸収剤 (UV-3)	0.038

【0230】

第六層 (混色防止層)

ゼラチン	0.91
------	------

161		162
混色防止剤	(Cpd-1)	0.09
色像安定剤	(Cpd-2)	0.008
色像安定剤	(Cpd-3)	0.07
混色安定剤	(Cpd-4)	0.008
高沸点有機溶媒	(Solv-1)	0.12
高沸点有機溶媒	(Solv-2)	0.22
イラジエーション防止染料 (A-III)		0.001
イラジエーション防止染料 (A-IV)		0.004

【0231】

第七層（赤感性乳剤層）

塩化銀乳剤B

（立方体、平均粒子サイズ0.50 μm 、粒子サイズ分布の変動係数が0.09であり臭化銀0.8モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。）

		0.14
ゼラチン		0.74
シアンカプラー	(ExC-1)	0.11
高沸点有機溶媒	(Solv-1)	0.04
高沸点有機溶媒	(Solv-6)	0.14
色像安定剤	(Cpd-3)	0.03
色像安定剤	(Cpd-5)	0.06
色像安定剤	(Cpd-6)	0.06
色像安定剤	(Cpd-7)	0.01
色像安定剤	(Cpd-13)	0.01
色像安定剤	(Cpd-8)	0.03
色像安定剤	(Cpd-4)	0.02
紫外線吸収剤	(UV-3)	0.04
紫外線吸収剤	(UV-4)	0.04
紫外線吸収剤	(UV-5)	0.03
混色防止剤	(Cpd-1)	0.03

【0232】

第八層（保護層）

酸処理ゼラチン

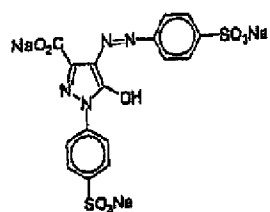
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体（変性度17%）

		0.04
ポリメチルメタクリレート		0.05
界面活性剤	(W-1)	0.009
界面活性剤	(W-2)	0.009

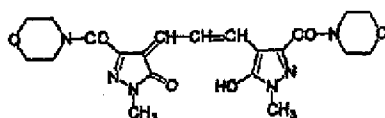
【0233】

【化69】

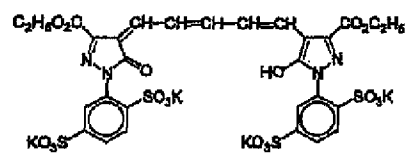
イラジエーション防止剤 (A-I)



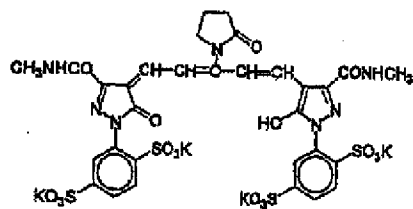
イラジエーション防止剤 (A-II)



イラジエーション防止剤 (A-III)



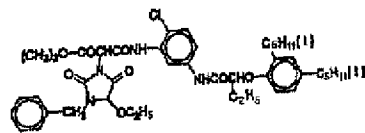
イラジエーション防止剤 (A-IV)



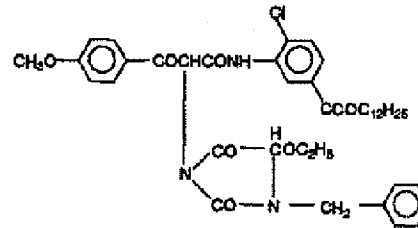
【0234】

【化70】

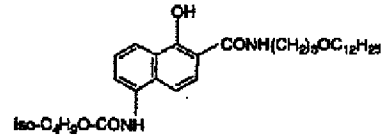
(EXX1) イエローカブラー



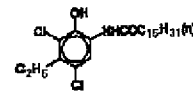
(EXY2) イエローカブラー



(EXC1) シアンカブラー

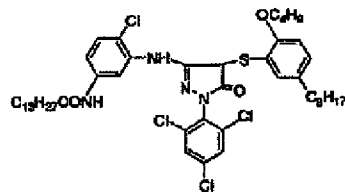


(EXC2) シアンカブラー



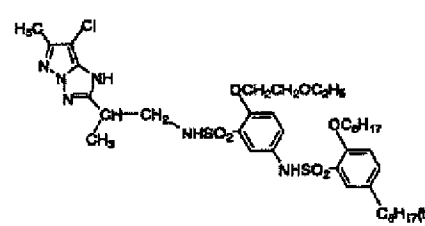
【0235】

(EXM1) マゼンタカブラー

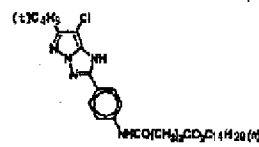


* * 【化71】

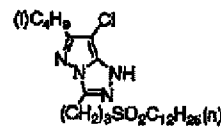
(ENM2) マゼンタカブラー



(EXM3) マゼンタカブラー

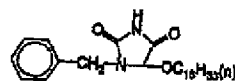
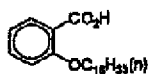
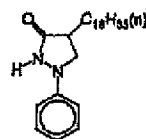
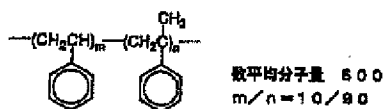
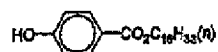
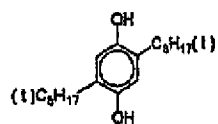


(EXM4) マゼンタカブラー



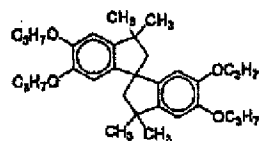
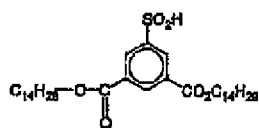
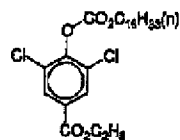
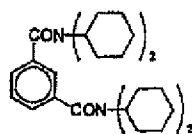
【0236】

【化72】



【0237】

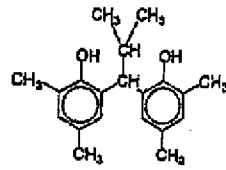
* * 【化73】



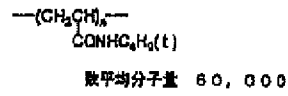
【0238】

【化74】

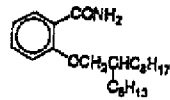
169
(Cpd-11) 色像安定剤



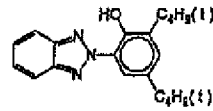
(Cpd-12) 色像安定剤



(Cpd-13) 色像安定剤

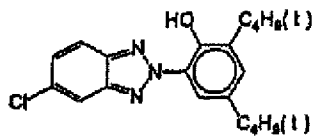


(UV-1) 紫外線吸収剤



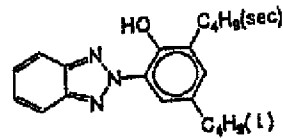
【0239】

(UV-2) 紫外線吸収剤

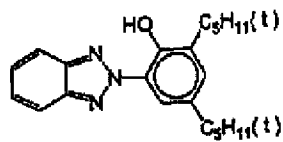


* * 【化75】

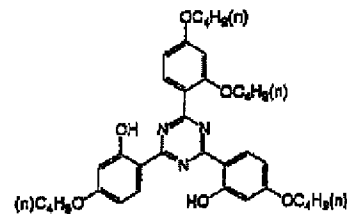
(UV-3) 紫外線吸収剤



(UV-4) 紫外線吸収剤



(UV-5) 紫外線吸収剤

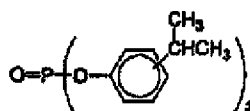


【0240】

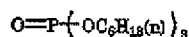
【化76】

(S p l v - 1) ((S-4)と同じ)

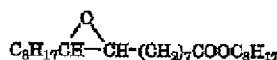
(S o l v - 2)



(So | v-3)

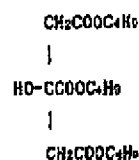


(Solv-5)



【0241】

〔W-1〕 界面活性剤



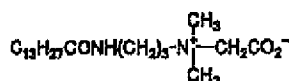
(Solv-4)



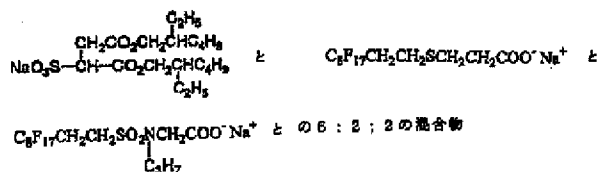
(So [v-6])



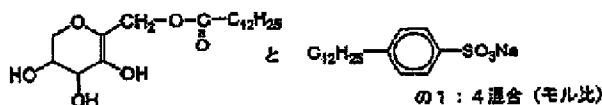
* * 【化77】



(W-2) 界面活性剂



(W-3) 界面活性剂



【0242】このようにして作製した試料Aに対し、試料Aの第三層で使用している塩臭化銀乳剤Aを青感性乳剤BEM-3に置き換えたことのみ異なる試料102を作製した。さらに試料102で使用している青感光性乳剤BEM-3に対し、表3に示すように本発明の一般式(X)～(Z)で表される化合物の種類と添加量を変え

たことのみ異なるハロゲン化銀乳剤 BEM-1、BEM-2、BEM-4~10 を調製し、試料 102 とは青感光性乳剤のみが異なる残りの試料 100、101、103~109 を作製した。このようにして得られた試料に以下の 2 種類の露光を行った。

①連續階調露光

富士写真フイルム社製フロンティア350で下記の処理後に濃度が0.63のグレーになるようにレーザーの光量を合わせて階調部領域の露光を与え、濃度変調した画像を得た。このときサイズは25.4×30.5cmとした。

②網点露光

また面積変調の画像を得るために、上記で作製した試料を直径30cmの回転ドラムに吸引密着し巻き付け、270回転/分で回転し、R(699nm)、G(525nm)、B(465nm)のLEDアレー(LEDの個数がそれぞれ64個)光を用いて露光した。各光源は台*

*形の強度分布をもつ30μmの幅のスポットを用い、一点当りの露光秒数を2μ秒とした。50%網点をA3判サイズに一樣に露光し網点画像を得た。このとき露光量は各試料にそれぞれ1色で100%網点露光した場合にX-Rite社製X-Rite model 310で測定した濃度がシアンが1.7、マゼンタが1.9、イエローが1.7となる露光量にした。露光終了の1分後から下記処理工程に従い、線速度毎秒7mmのシート自動現像機にて発色現像処理を行った。このとき処理は走査露光の主走査方向に沿って行った。

【0243】

処理工程	温度	時間	補充量*	タンク容量
カラー現像	38.5℃	60秒	135ml	500ml
漂白定着	35℃	60秒	105ml	500ml
リンス①	35℃	23秒	—	500ml
リンス②	35℃	23秒	—	500ml
リンス③	35℃	23秒	300ml	500ml
乾燥	70~80℃	60秒		

*補充量は感光材料1m²あたり

(リンスは③→④への3タンク向流方式とした)

【0244】各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	700ml	700ml
トリイソプロピレン(β)スルホン酸 ナトリウム	0.1g	0.1g
エチレンジアミン四酢酸	3.0g	3.0g
1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,6-ジスルホン酸2ナトリウム塩	0.5g	0.5g
トリエタノールアミン	12.0g	12.0g
塩化カリウム	6.5g	—
臭化カリウム	0.03g	—
炭酸カリウム	27.0g	27.0g
蛍光増白剤(WHITEX 4、商品名、住友化学社製)		
	1.0g	3.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジエチルヒドロキシルアミン	1.0g	1.0g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナート エチル)ヒドロキシルアミン	10.0g	13.0g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンア ミドエチル)-3-メチル-4-アミノ アニリン硫酸塩	5.0g	11.5g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH(25℃)	10.0	11.0

【0245】

漂白定着液(タンク液と補充液は同じ)

水	600ml
チオ硫酸アンモニウム(700g/リットル)	100ml
亜硫酸アンモニウム	40g
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	55g

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム
臭化アンモニウム
硝酸(67%)
水を加えて
pH(25℃)(酢酸及びアンモニア水にて)

5 g
40 g
30 g
1000ml
5.5

【0246】リンス液(タンク液と補充液は同じ)
イオン交換水(カルシウム、マグネシウムは各々3ppm以下)

【0247】こうして連続暗調露光した試料1100~1109と網点露光した試料1200~1209の現像済み試料を得た。これらの現像済み試料の露光の終了側で処理の開始側と露光の開始側で処理の終了側の発色濃度測定をX-Rite model 310で行い、面内のそれぞれの試料での濃度差を求めた(大サイズ(例※

例えばA3判以上)のプルーフの場合における端と端での色味変化(色味は本来同じであるが、ネガ印刷ではわずかに異なる欠点がある)を調べるため)結果を表3に示す。表3の結果から明らかなように、本発明の化合物を添加すると露光開始側と終了側の色味変化が小さく、網点画像で顕著となっている。好ましい。

【0248】

【表3】

表3

試料	露光材料	現像液	本発明の化合物	添加量	濃度差	備考
連続暗調露光	1100	100	BEM-1	-	0	比較例
	1101	101	BEM-2	X-16	5×10^{-10}	比較例
	1102	102	BEM-3	X-16	4×10^{-9}	比較例
	1103	103	BEM-4	X-16	4×10^{-8}	比較例
	1104	104	BEM-5	X-16とY-19	各々 4×10^{-8}	比較例
	1105	105	BEM-6	X-16とY-19	各々 4×10^{-8}	比較例
	1106	106	BEM-7	X-12	4×10^{-8}	比較例
	1107	107	BEM-8	Z-10	4×10^{-8}	比較例
	1108	108	BEM-9	Z-12	4×10^{-8}	比較例
	1109	109	BEM-10	α-線露光	1×10^{-5}	比較例
網点露光	1200	100	BEM-1	-	0	比較例
	1201	101	BEM-2	X-16	5×10^{-10}	比較例
	1202	102	BEM-3	X-16	4×10^{-9}	比較例
	1203	103	BEM-4	X-16	4×10^{-8}	比較例
	1204	104	BEM-5	X-16とY-19	各々 4×10^{-8}	比較例
	1205	105	BEM-6	X-16とY-19	各々 4×10^{-8}	比較例
	1206	106	BEM-7	X-12	4×10^{-8}	比較例
	1207	107	BEM-8	Z-10	4×10^{-8}	比較例
	1208	108	BEM-9	Z-12	4×10^{-8}	比較例
	1209	109	BEM-10	α-線露光	1×10^{-5}	比較例

【0249】実施例2

実施例1とは感光材料の大きさをB1判、現像処理の線速度を5mmにしたことのみ異なる試料を作製し、実施例1と同様の測定をした結果、露光開始側と終了側の色味変化の差がさらに改良された。このようにサイズが大きく、処理の線速度が遅い場合は本発明のより好ましい態様であるといえる。

【0250】実施例3

実施例1における試料100~109における網点露光を特開2000-354174の実施例に記載の方法に準じて、露光および現像処理した。ただし、露光・処理ユニットはLuxel SPEEDPROOF 800(富士写真フイルム社製)を用い、上記の本願実施例1の現像処理工程で現像処理できるように一部に改造を※

30※加えたものを用いた。この結果、本願の実施例1と同様に本発明の試料に対して、いずれも露光開始側と終了側の色味変化が小さく、網点画像で顕著となっている。好ましいことを確認した。

【0251】

【発明の効果】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、生産性が高く、再現性にも優れる。また本発明の処理方法によれば、上記のような優れた性能の画像が形成できる。さらに本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いる方法によれば、走査露光方式による、印刷インクによる印刷物の色との近似性が高く、白地に優れ、再現性にも優れる、生産性が高い画像形成が可能となる。特に上記のような優れた画像を生産性よく形成でき、DDCPを形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 副島 晋

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H016 AA00 ACCO BB04 BD00 BL02

BL05

2H023 BA02 CA01 CA02